

Wirkungsgrad der Methanproduktion aus
landwirtschaftlichen Abfällen

Dissertation
der Fakultät für Biologie

der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Anton Steiner
aus
München

Dezember 1983

1. Berichterstatter: Prof. Dr. O. Kandler
2. Berichterstatter: Dr. rer. nat. habil. R. Hensel

Tag der mündlichen Prüfung: 26. März 1984



drucken + binden
gmh
Scheffingstraße 23
8000 München 40

Meinen Eltern

gewidmet

in Dankbarkeit

I Inhaltsverzeichnis

	Seite
A Inhaltsverzeichnis	1
B Verzeichnis der Tabellen	6
C Verzeichnis der Abbildungen	10
<u>II Einleitung</u>	15
<u>III Material und Methodik</u>	17
A Versuchsdurchführung	17
B Substratzusammensetzung	19
C Analytik	21
1. Trockenrückstand und Glühverlust	21
2. Fette	21
3. Gase	23
4. Enzymatische Milchsäurebestimmung	23
5.a. Organisch gebundener Stickstoff (N_{Kj})	25
5.b. Ammonium (NH_4)	25
6. Wasserdampf flüchtige Fettsäuren	25
7. Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	25
8. Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)	26
9. Quantitative Bestimmung von Kohlenhydraten	26
10. Organisch gebundener Kohlenstoff (TOC)	27
11. Gesamtphosphorverbindungen	28
12. Absetzverhalten	29
13. Capillary Suction Time (CST)	29
14. Entwässerbarkeit im Faltenfilter	29
D. Berechnete Kenngrößen	30
1. Proteine	30
2. Kohlenhydrate	30
3. Ammoniakgehalt	30
4. C/N-Verhältnis	31
E. Mikrobiologische Untersuchungen	32
1. Mikroskopische Ermittlung methanogener Keime	32
2. Verwendete Medien	32

<u>IV. Ergebnisse</u>	33
<u>A. Vergärung von Schlachthofabfällen</u>	33
1. Ergebnisse aus der Literatur	35
2. Eigene Untersuchungen	37
a. Anorganische und organische Summenparameter	37
b. Gasausbeuten	41
c. Organische Säuren, NH_4^+ - Gehalte und pH-Werte	45
d. Entwässerungsverhalten	47
e. Methanogene Organismen	49
f. Stabilität des Gärungsprozesses gegenüber Temperaturschwankungen	50
g. Hygienisierender Effekt thermophiler Prozeß- führung	51
3. Schlußbemerkungen	55
<u>B. Vergärung von Rindergülle</u>	57
1. Ergebnisse aus der Literatur	57
2. Eigene Untersuchungen	62
3. Vergärung frischer Rindergülle	63
a. Abbau von TS, oTS, Proteinen, Fett und Kohlen- hydraten	63
b. Gasausbeuten	66
c. Abbau von CSB, BSB ₅ ; CNP- Gehalte	68
d. Organische Säuren, NH_4^+ - Gehalte und pH-Werte	70
e. Entwässerungsverhalten	74
f. Methanogene Organismen	74
4. Vergärung gelagerter Rindergülle	75
a. Abbau von TS, oTS, Proteinen, Fett und Kohlen- hydraten	75
b. Gasausbeuten	78
c. CSB-, BSB ₅ - und CNP- Gehalte	80
d. Organische Säuren, NH_4^+ - Gehalte und pH-Werte	82

	Seite
e. Entwässerungsverhalten	84
f. Methanogene Organismen	86
5. Vergleichende Betrachtung der Vergärung frischer und gelagerter Rindergülle	86
<u>C. Vergärung von Gras und Kraut</u>	92
1. Ergebnisse aus der Literatur	92
2. Eigene Untersuchungen	94
3. Gärungsverlauf	96
a. pH-Verlauf und Laugedosierung	96
b. Wasserdampf-flüchtige Säuren und Milchsäure	101
c. Gasproduktion	102
4. Analyse der Gäransätze	103
a. Abbau von TS, oTS, Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten	103
b. Abbau von CSB und BSB ₅ ; CNP- Gehalte	108
c. Gasausbeuten	111
d. Organische Säuren, NH_4^+ - Gehalte und pH-Werte	114
e. Entwässerungsverhalten	116
f. Methanogene Keime	117
5. Vergleichende Betrachtung der Vergärung von Kraut und Gras	118
<u>D. Vergärung von Substratmischungen</u>	121
1. Ergebnisse aus der Literatur	121
2. Vergärung von Kraut/Klärschlamm-Mischungen	124
a. Anorganische und organische Summenparameter	124
b. CSB- und BSB ₅ -Abbau; CNP- Gehalte	127
c. Organische Säuren, NH_4^+ - Gehalte und pH-Werte	129
d. Gasausbeuten	131
e. Entwässerungsverhalten	134
f. Methanogene Keime	135

3. Vergärung von Kraut/Gülle-Mischungen	136
a. Anorganische und organische Summenparameter	136
b. CSB- und BSB ₅ -Abbau; CNP- Gehalte	138
c. Organische Säuren, NH_4^+ - Gehalte und pH-Werte	140
d. Gasausbeuten	142
e. Entwässerungsverhalten	145
f. Methanogene Keime	146
4. Vergärung von 1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen	147
a. Anorganische und organische Summenparameter	147
b. CSB- und BSB ₅ -Abbau; CNP- Gehalte	150
c. Organische Säuren, NH_4^+ - Gehalte und pH-Werte	152
d. Gasausbeuten	154
e. Entwässerungsverhalten	157
f. Methanogene Keime	158
5. Vergärung von 2. Grasschnitt/Gülle-Mischungen	159
a. Anorganische und organische Summenparameter	159
b. CSB- und BSB ₅ -Abbau; CNP- Gehalte	161
c. Organische Säuren, NH_4^+ - Gehalte und pH-Werte	162
d. Gasausbeuten	163
e. Entwässerungsverhalten	164
f. Methanogene Keime	164
6. Vergleichende Betrachtung der Vergärung von Substratmischungen	165
E. Zweistufige Vergärung von Klärschlamm und Gülle	168
1. Eigene Untersuchungen	170
a. Anorganische und organische Summenparameter	170
b. CSB- und BSB ₅ -Abbau; CNP- Gehalte	174
c. Organische Säuren, NH_4^+ - Gehalte und pH-Werte	176

	Seite
d. Gasausbeuten	179
e. Entwässerungsverhalten	183
f. Methanogene Keime	184
2. Vergleichende Betrachtung ein- und zwei- stufiger Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm	185
V. Vergleichende Betrachtung der anaeroben Vergärung von Substraten und Substratmischungen	187
VI. Zusammenfassung	192
VII. Literaturverzeichnis	197

B. Verzeichnis der Tabellen

Nr.	Seite
1: Substratbestandteile	20
2: Ergebnisse von Faulversuchen mit Schlachthofabwässern	36
3: Anorganische und organische Summenparameter der Fermenterzu- und abläufe (Schlachthofabfälle)	38
4: CSB-, BSB ₅ - und CNP-Werte der Fermenterzu- und abläufe (Schlachthofabfälle)	38
5: Gasausbeuten (Schlachthofabfälle)	42
6: Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte der Fermenterzu- und abläufe (Schlachthofabfälle)	45
7: Entwässerungsverhalten der Fermenterzu- und abläufe (Schlachthofabfälle)	47
8: Ergebnisse von Faulversuchen mit Rindergülle	58
9: Anorganische und organische Summenparameter der Fermenterzu- und abläufe (frische Rindergülle)	63
10: Vergärung von frischer Rindergülle - Gasausbeuten	66
11: CSB, BSB ₅ - und CNP-Werte der Fermenterzu- und abläufe (frische Rindergülle)	69
12: Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte der Fermenterzu- und abläufe (frische Rindergülle)	71
13: Entwässerungsverhalten der Fermenterzu- und abläufe (frische Rindergülle)	74
14: Anorganische und organische Summenparameter der Fermenterzu- und abläufe (gelagerte Rindergülle)	75
15: Vergärung von gelagerter Rindergülle - Gasausbeuten	78
16: CSB, BSB ₅ - und CNP-Werte der Fermenterzu- und abläufe (gelagerte Rindergülle)	81
17: Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte der Fermenterzu- und abläufe (gelagerte Rindergülle)	82
18: Entwässerungsverhalten der Fermenterzu- und abläufe (gelagerte Rindergülle)	85

Nr.	Seite
19: Methanogene Organismen bei der Vergärung gelagerter Rindergülle	86
20: Vergärung von Gras und Kraut - Literaturergebnisse	93
21: Einfluß der Lagerungsdauer auf Zucker- und Milchsäuregehalte der Substrate Gras und Kraut	94
22: Anorganische und organische Summenparameter der Fermenterzu- und abläufe	104
23: CSB-, BSB ₅ - und CNP-Werte (Gras und Kraut)	108
24: Gasausbeuten (Gras und Kraut)	111
25: Organische Säuren, NH ₄ ⁺ - und pH-Werte (Gras und Kraut)	114
26: Entwässerungsverhalten (Gras und Kraut)	116
27: Methanogene Organismen in den Gäransätzen von Gras und Kraut	117
28: Bisherige Ergebnisse der Vergärung von Substratmischungen	122
29: Anorganische und organische Summenparameter (Klärschlamm/Kraut-Mischungen)	125
30: CSB-, BSB ₅ - und CNP-Werte (Klärschlamm/ Kraut-Mischungen)	127
31: Organische Säuren, NH ₄ ⁺ - und pH-Werte (Klärschlamm/Kraut-Mischungen)	129
32: Gasausbeuten (Klärschlamm/Kraut-Mischungen)	133
33: Entwässerungsverhalten (Klärschlamm/Kraut- Mischungen)	135
34: Methanogene Organismen in den Gäransätzen (Klärschlamm/Kraut-Mischungen)	136
35: Anorganische und organische Summenparameter (Rindergülle/Kraut-Mischungen)	137
36: CSB-, BSB ₅ - und CNP-Werte (Rindergülle/Kraut- Mischungen)	139
37: Organische Säuren, NH ₄ ⁺ - und pH-Werte (Rindergülle/Kraut-Mischungen)	141
38: Gasausbeuten (Rindergülle/Kraut-Mischungen)	144

Nr.	Seite
39: Entwässerungsverhalten (Rindergülle/Kraut-Mischungen)	146
40: Methanogene Organismen in den Gäransätzen (Rindergülle/Kraut-Mischungen)	147
41: Anorganische und organische Summenparameter (1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	148
42: CSB-, BSB ₅ - und CNP-Werte (1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	151
43: Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte (1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	153
44: Gasausbeuten (1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	156
45: Entwässerungsverhalten (1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	158
46: Methanogene Organismen in den Gäransätzen (1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	159
47: Anorganische und organische Summenparameter (2. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	160
48: CSB-, BSB ₅ - und CNP-Werte (2. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	161
49: Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte (2. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	162
50: Gasausbeuten (2. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	163
51: Entwässerungsverhalten (2. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	164
52: Methanogene Organismen in den Gäransätzen (2. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	165
53: Anorganische und organische Summenparameter (Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm)	171
54: CSB-, BSB ₅ - und CNP-Werte (Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm)	176
55: Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte (Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm)	178
56: Gasausbeuten (Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm)	181

Nr.	Seite
57: Entwässerungsverhalten (Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm)	183
58: Methanogene Organismen in den Gäransätzen (Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm)	184

C. Verzeichnis der Abbildungen

Nr.	Seite
1: Versuchsfermenter mit Gassammelbehältern	18
2: Abbau von oTS, CSB und BSB ₅ (Schlachthofabfälle)	39
3: Abbau von Fett, Protein und Kohlenhydraten (Schlachthofabfälle)	40
4: Gasproduktion in Abhängigkeit von der Raumbelastung (Schlachthofabfälle)	42
5: Änderung der Gasproduktion bei Belastungssteigerung im meso- und thermophilen Fermenter	43
6: Gasbildungsrate nach Substratzugabe - Tagesverlauf (Schlachthofabfälle)	44
7: Wasserdampfllüchtige organische Säuren in den Fermenterzu- und abläufen (Schlachthofabfälle)	46
8: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Gehalte in den Fermenterabläufen (Schlachthofabfälle)	46
9: Entwässerungsverhalten der Fermenterabläufe (Schlachthofabfälle)	48
10: Einfluß kurzzeitiger Schwankungen der Prozeßtemperatur auf die Gasproduktion	50
11: Reduktion von Salmonellen und E.coli bei der Vergärung von Schlachthofabfällen	53
12: Ergebnisse von Faulversuchen mit Rindergülle	61
13: Verminderung von TS und oTS bei der Vergärung frischer Rindergülle	64
14: Verminderung von Fett, Protein und Kohlenhydraten bei der Vergärung frischer Rindergülle	65
15: Gasproduktion in Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit (frische Rindergülle)	67
16: Gasbildungsrate nach Substratzugabe - Tagesverlauf (frische Rindergülle)	68
17: Verminderung von CSB und BSB ₅ bei der Vergärung frischer Rindergülle	70

Nr.	Seite
18: Wasserdampfllüchtige organische Säuren in den Fermenterzu- und abläufen (frische Rindergülle)	72
19: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Gehalte in den Fermenterabläufen (frische Rindergülle)	73
20: Verminderung von TS und oTS bei der Vergärung gelagerter Rindergülle	76
21: Verminderung von Fett, Protein und Kohlenhydraten bei der Vergärung gelagerter Rindergülle	77
22: Gasproduktion in Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit (gelagerte Rindergülle)	79
23: Gasbildungsrate nach Substratzugabe - Tagesverlauf (gelagerte Rindergülle)	80
24: Verminderung von CSB und BSB_5 bei der Vergärung gelagerter Rindergülle	81
25: Wasserdampfllüchtige organische Säuren in den Fermenterzu- und abläufen (gelagerte Rindergülle)	83
26: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Gehalte in den Fermenterabläufen (gelagerte Rindergülle)	84
27: Ergebnisse von Faulversuchen mit Rindergülle	90
28: Vergärung von Kraut ohne Laugezusatz - pH-Verlauf	96
29: Vergärung von Gras ohne Laugezusatz - pH-Verlauf	97
30: Vergärung von Kraut unter Zusatz von NaOH - pH-Verlauf und zugesetzte Lagemenge	98
31: Vergärung von Kraut unter Zusatz von NH_4OH - pH-Verlauf und zugesetzte Lagemenge	99
32: Vergärung von Gras unter Zusatz von NaOH - pH-Verlauf und zugesetzte Lagemenge	100
33: Vergärung von Gras unter Zusatz von NH_4OH - pH-Verlauf und zugesetzte Lagemenge	100
34: Gehalt wasserdampfllüchtiger organischer Säuren in den Fermenterabläufen.	101

Nr.	Seite
35: Gasproduktion bei der Vergärung von Kraut und Gras mit und ohne pH-Regulierung	102
36: Abbau der organischen Trockensubstanz (Gras und Kraut)	105
37: Abbau von Fetten (Gras und Kraut)	106
38: Abbau von Proteinen (Gras und Kraut)	106
39: Abbau von Kohlenhydraten (Gras und Kraut)	107
40: CSB-Abbau (Kraut und Gras)	109
41: BSB ₅ -Abbau (Kraut und Gras)	110
42: Gasbildung aus Kraut - Tagesverlauf	112
43: Gasbildung aus Gras - Tagesverlauf	113
44: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Gehalte der Fermenterzu- und abläufe (Gras und Kraut)	115
45: Anaerobe Umsetzung von Klärschlamm/Kraut-Mischungen - Verminderung von TS und oTS	124
46: Abbau von Fett, Protein und Kohlenhydraten (Klärschlamm/Kraut-Mischungen)	126
47: Verminderung von CSB und BSB ₅ (Klärschlamm/Kraut-Mischungen)	128
48: Wasserdampfllüchtige organische Säuren (Klärschlamm/Kraut-Mischungen)	130
49: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Gehalte der Fermenterabläufe (Klärschlamm/Kraut-Mischungen)	131
50: Gasproduktion (Klärschlamm/Kraut-Mischungen)	132
51: Tagesverlauf der Gasbildung (Klärschlamm/Kraut-Mischungen)	134
52: Anaerobe Umsetzung von Rindergülle/Kraut-Mischungen - Verminderung von TS und oTS	137
53: Abbau von Fett, Protein und Kohlenhydraten (Rindergülle/Kraut-Mischungen)	138
54: CSB- und BSB ₅ -Abbau (Rindergülle/Kraut-Mischungen)	139
55: Wasserdampfllüchtige organische Säuren (Rindergülle/Kraut-Mischungen)	140
56: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Gehalte der Fermenterabläufe (Rindergülle/Kraut-Mischungen)	142

Nr.	Seite
57: Gasproduktion (Rindergülle/Kraut-Mischungen)	143
58: Tagesverlauf der Gasbildung (Rindergülle/ Kraut-Mischungen)	144
59: Anaerobe Umsetzung von 1. Grasschnitt/Gülle- Mischungen - Verminderung von TS und oTS	149
60: Abbau von Fett, Protein und Kohlenhydraten (1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	149
61: CSB- und BSB ₅ -Abbau (1. Grasschnitt/Gülle- Mischungen)	150
62: Wasserdampfllüchtige organische Säuren (1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	152
63: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Gehalte in den Fermenterabläufen (1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	154
64: Gasproduktion (1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen)	155
65: Tagesverlauf der Gasbildung (1. Grasschnitt/ Gülle-Mischungen)	157
66: Anaerobe Umsetzung von 2. Grasschnitt/Gülle- Mischungen - Verminderung von oTS, Fett, Protein und Kohlenhydraten	160
67: oTS-Abbau (Zweistufige Vergärung von Rinder- gülle und Klärschlamm)	172
68: Fett-Abbau (Zweistufige Vergärung von Rinder- gülle und Klärschlamm)	172
69: Proteinabbau (Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm)	173
70: Kohlenhydrat-Abbau (Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm)	174
71: CSB-Abbau (Zweistufige Vergärung von Rinder- gülle und Klärschlamm)	175
72: Wasserdampfllüchtige organische Säuren (Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm)	177
73: NH_4^+ - und NH_3 -Gehalte in den Fermenterabläufen (Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm)	179

Nr.	Seite
74: Gasproduktion (Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm)	180
75: Tagesgang der Gasproduktion (Klärschlamm - einstufig und zweistufig)	182
76: Tagesgang der Gasproduktion (Rindergülle - einstufig und zweistufig)	182
77: Vergleich des Abbauverhaltens verschiedener Substrate - cTS-Abbau	187
78: Vergleich des Abbauverhaltens verschiedener Substrate - CSB-Abbau	188
79: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des anaeroben Abbaus verschiedener Substrate	189
80: Vergleich der Methanausbeuten bei der Vergärung verschiedener Substrate	190

II. Einleitung

Bereits Mitte der 50er Jahre hatten sich Wissenschaft und Technik intensiv mit der Gewinnung von Gas durch anaerobe Faulung organischer Substanz beschäftigt.

Abgesehen von einigen wenigen landwirtschaftlichen Anlagen blieb die Nutzung dieser Technologie jedoch auf den Kläranlagenbereich beschränkt. Hauptziel der Kläranlagen war, möglichst gut anaerob stabilisierte Schlämme zu erhalten; das gebildete Gas wurde als erfreuliches Nebenprodukt angesehen, das einen Teil des Energieverbrauchs der Kläranlage decken half. Niedrige Fermenterbelastungen, große Fermentervolumina und geringe Gasausbeuten waren die Folge und führten zur Einschätzung, daß durch anaerobe Gasgewinnung in der BRD nicht mehr als 1 % des Gesamtenergiebedarfs gedeckt werden könnten (Loll, 1977).

Die Mitte der 70er Jahre eintretende Verteuerung des bis dahin konkurrenzlos billigen Öls führte zur Suche nach anderen, preisgünstigen Energiequellen. Wiederentdeckt wurde dabei die anaerobe Methanfaulung. Sie bietet die Möglichkeit, energiereiches Gas zu gewinnen und gleichzeitig konzentrierte organische Abfallstoffe zu vermindern.

Neuere Forschungsergebnisse führten zur Einschätzung, daß bei Nutzung aller vergärbaren organischen Abfälle 5 % (Schulz, 1980) bis 5,6 % (Pautz, 1982) des Energiebedarfs der BRD gedeckt werden könnten. Hayes et al. (1979) kamen zur optimistischen Annahme, daß bei anaerober Vergärung aller organischen Abfälle 30 % des Energiebedarfs der USA zu decken wären.

Organische Stoffe, die für die anaerobe Gasbildung geeignet sein sollten, sind - neben Klärschlamm - vor allem Abfälle aus der Lebensmittelherstellung und -verarbeitung und landwirtschaftliche Abfälle, wobei neben Gülle auch Gras, andere kohlenhydratreiche Grünmassen und Stroh nutzbar sind. Besonders hohe Anteile an organischer Substanz weisen

Schlachthofabfälle auf, von denen in der BRD rund 5×10^5 Tonnen pro Jahr anfallen. Obwohl Versuche in den 50er Jahren (Reinhold, 1954; Lloyd und Ware, 1956) gezeigt hatten, daß hohe Methanausbeuten mit diesen Stoffen erzielbar sind, wurde bis heute die anaerobe Technologie im Schlachthofbereich nicht genutzt.

Um Daten zu erhalten über Abbauverhalten, Belastbarkeit von Fermentern und zu erwartende Methanausbeuten, wurden mesophile und thermophile Fermentation von Schlachthofabfällen durchgeführt, wobei überprüft wurde, ob höhere Gasausbeuten bei thermophiler Prozeßführung möglich sind, was u.a. von Pfeffer (1974) und Cooney und Wise (1975) für verschiedene Substrate berichtet wurde. Gleichzeitig wurden in beiden Temperaturbereichen Versuche zur Auswirkung von Temperaturschwankungen auf den Gärverlauf und zur Entwässerbarkeit der Gärrückstände durchgeführt.

Bei Nutzung des Gärrückstandes von Schlachthofabfällen als Düngemittel muß sichergestellt sein, daß der ausgefaulte Schlamm hygienisch unbedenklich ist. Es wurde daher überprüft, ob die thermophile Prozeßführung geeignet ist, die sehr energieaufwendigen Prozesse der Vor- oder Nachpasteurisierung zu ersetzen.

Neben Schlachthofabfällen wurden die Vergärbarkeit, mögliche Fermenterbelastungen und Methanausbeuten von frischer Rindergülle, gelagerter Rindergülle, Gras, Krautabfällen und Mischungen der Substrate untersucht, wobei im Falle der Rindergülle auch die Trennung von Säure- und Methanbildungsphase in einer 2-stufigen Versuchsanordnung untersucht und mit einstufiger Prozeßführung verglichen wurde; die Phasentrennung zeigt nach Angaben verschiedener Autoren (Ghosh und Klass, 1978) bei einigen Substraten Vorteile gegenüber dem konventionellen einstufigen Verfahren.

III. Material und Methodik

A. Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen wurden mit Kleinfermentern (Biostat V, Braun-Melsungen) mit 2 l Gesamt- und 1,3 l Füllvolumen durchgeführt (Abb. 1). Das Ausbilden einer Schwimm- und Sedimentationszone verhinderte eine permanente schwache Umwälzung. Entsprechend den Ergebnissen aus anderen Versuchen (Temper et al., 1981) wurde mit einem mechanischen Rührwerk kontinuierlich mit einer Frequenz von 75 upm gerührt. Das Gas wurde über einen Gaskühler geführt und in einfachen Gasometern nach dem Prinzip der Wasserverdrängung aufgefangen, gemessen und gaschromatographisch analysiert. Jeder Fermenter war mit einem Thermostaten ausgestattet, mit dem die Temperatur im Fermenter auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ eingestellt werden konnte. Für Untersuchungen im thermophilen Bereich wurde eine Temperatur von 55°C eingestellt, für Untersuchungen im mesophilen Bereich eine Temperatur von 35°C .

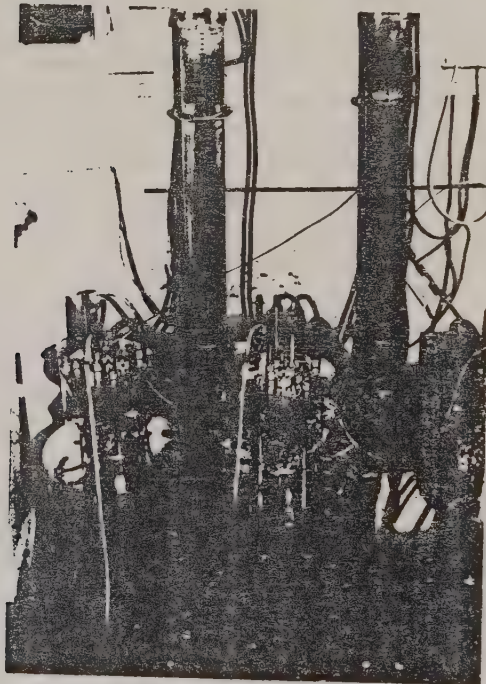
Die Substrate wurden zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Beschaffenheit mit dem Ultraturrax homogenisiert und portionsweise (1 bis 2 l) in Plastikflaschen bei -20°C gelagert.

Nach dem Auftauen wurden die Substrate bis zum vollständigen Verbrauch im Kühlschrank bei $+4^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt (maximal 10 Tage). Die Fermentationen wurden in halbkontinuierlicher Weise durchgeführt. Neues Substrat wurde jeweils in 24-Stunden-Intervallen, nach Abzug einer entsprechenden Menge aus dem Fermenter, zugefügt. Die hydraulische Retentionszeit war über das tägliche Austauschvolumen festgelegt.

Um den Einfluß durch Veränderung eines Parameters zu bestimmen, wartete man jeweils die weitgehende Einstellung von steady-state-Bedingungen (in der Regel die vierfache mittlere Aufenthaltszeit) ab, bevor die Bedingungsänderung durchgeführt wurde. Alle Analysenergebnisse, mit Ausnahme

von pH- und Biogasmessung, die kontinuierlich durchgeführt wurden, wurden an Material gewonnen, das nach Einstellung von steady-state-Bedingungen aus dem Fermenter entnommen wurde.

Abb. 1: Versuchsfermenter mit Gassammelbehältern



B. Substratzusammensetzung

Folgende Substrate fanden für die Gärversuche Verwendung:

- Gemische aus primärem und sekundärem Klärschlamm der kommunalen Münchner Kläranlage (Charge I und II)
- Rindergülle aus den Stallungen des städtischen Bullenmastbetriebes Gut Karlshof bei München
- Rindergülle aus dem Zulauf der Biogasanlage Ismaning bei München; das Substrat war ein Gemisch verschiedener Bullenmastbetriebe und wies eine durchschnittliche Lagerzeit von 3 Wochen auf
- ein Modellsubstrat einer Fleisch- und Wurstwarenfabrik in Dachau, das Panseninhalt von Rindern, Darminhalt von Rindern und Schweinen, Kot und Urin aus der Aufstallung, Überschußschlamm einer bestehenden Kläranlage, Spülwasser und fettreiche, nicht anderweitig verwendbare Schlachtabfälle enthielt
- Krautabfälle aus einem krautverarbeitendem Betrieb
- Gras von einer Wiese in Großlappen; für die Gärversuche wurden der erste Schnitt (Frühjahr) und der zweite Schnitt (Herbst) getrennt verwendet
- Mischungen der Substrate Klärschlamm, Kraut, Gras und Rindergülle mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

Die Zusammensetzung der Substrate geht aus Tabelle 1 hervor.

Tab. 1: Substratbestandteile

	Schlechthof- abfälle	Klärschlamm		Rinder- gülle Karlsdorf	Rinder- gülle Ismaning	Krautab- fälle	Gras	
		Charge I	Charge II				1.Schnitt	2.Schnitt
TS-Gehalt (%)	11,9	2,8	4,4	9,4	7,1	4,0	5,9	2,9
oTS-Gehalt (%)	10,5	2,1	3,2	7,5	5,9	3,5	5,0	2,6
mineralischer Anteil (%)	11,8	26,8	26,9	20,1	17,5	12,5	15,3	11,1
% Fett in der oTS	27,0	27,3	20,3	7,7	7,3	4,3	4,4	8,6
% Protein in der oTS	22,9	42,7	37,8	17,2	18,0	18,0	13,1	19,8
% Kohlenhydrate in der oTS	50,1	30,0	41,9	75,1	74,7	77,7	82,5	71,6

Schlachthofabfälle wiesen hohe Gehalte an Fett und Kohlenhydraten sowie einen niedrigen mineralischen Anteil (11,8 %) auf.

Die Klärschlammchargen I und II wurden im Abstand eines halben Jahres aus dem Klärwerk entnommen. Die Zusammensetzung beider Chargen variierte stark hinsichtlich Fett, Protein- und Kohlenhydratanteil: sie bewegten sich im Rahmen dessen, was aus der Literatur bekannt ist. Der hohe mineralische Anteil in den Klärschlämmen (27 %) war hauptsächlich auf mitgeführten Sand zurückzuführen.

Rindergülle, Kraut und Gras zeigten sehr hohe Kohlenhydratgehalte, wobei es sich zum großen Teil um Cellulose handelte. Kraut und Gras wurden mit Wasser angeteigt, um fließfähige Substrate zu erhalten; unterschiedliche TS- und oTS-Gehalte der beiden Grasschnitte wurden dadurch hervorgerufen.

C. Analysen

1. Trockenrückstand und Glühverlust

Die Bestimmung erfolgte nach den DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Blatt S 2 und S 3, 7. Lieferung, Ausgabe 1975.

Ermittelt wurde der Trockenrückstand der gelösten und ungelösten Stoffe. Dieser wird im weiteren als Trockensubstanz bezeichnet.

Der Glühverlust (bestimmt bei 550°C ohne Zusatz von Ammoniumnitrat) wird als organische Trockensubstanz bezeichnet.

2. Fette

Zur Anwendung kam die Methode von Hallermayer (1976), die für Schlammuntersuchungen wie folgt modifiziert wurde.

Geräte: Meßzylinder 100 ml
 Scheidetrichter 500 ml
 Ultra-Turax oder Ultraschall-Gerät
 Zentrifuge
 Aluschälchen (100 ml Fassungsvermögen)
 Thermometer
 Regelbare Heizplatte

Chemikalien: Chloroform p.a.
 Methanol p.a.
 Natriumchlorid Lösung 0,58 %ig

Durchführung: 10 ml der Probe werden mit 35 ml Methanol-Chloroform 1:1 (V/V) versetzt und 20-30 sec

homogenisiert. Anschließend wird 10 min zentrifugiert (2500 upm).

Man erhält drei Phasen:

Die obere Phase wird abgesaugt und verworfen, die Probe mit 30 ml Methanol-Chloroform 1:1 (V/V) versetzt, homogenisiert und abzentrifugiert.

Nun liegen zwei Phasen vor:

Die obere Phase wird in einen 100 ml Meßzylinder dekantiert, der Rückstand (Feststoffe) zweimal mit je 30 ml Chloroform-Methanol-Lösung extrahiert und die Überstände vereinigt.

Die vereinigten Extrakte ergänzt man mit Chloroform-Methanol-Lösung auf 100 ml.

Die Lösung wird in einem Scheidetrichter mit 25 ml 0,58 %iger NaCl-Lösung versetzt und gut geschüttelt. Nach der Trennung in zwei Phasen wird die untere Phase (Chloroform-Fett-Gemisch) in ein Aluminiumschälchen abgelassen.

Vorbehandlung des Aluschälchens: Dieses wird 1 Stunde im Trockenschrank bei 110° C getrocknet, dann ca. 10 min im Exsiccator abgekühlt und anschließend gewogen.

Die Probe wird im Aluminiumschälchen auf einer Heizplatte bei 60-70° C unter dem Abzug eingedampft. Die Eindampfzeit beträgt 15-30 min.

Anschließend wird die eingedampfte Probe im Trockenschrank bei 110° C ca. 10 min getrocknet, 10 min im Exsiccator abgekühlt und anschließend gewogen.

Auswertung: Fettgehalt (g/l) = $a \cdot b \cdot x$

a = Gewicht Aluschälchen mit Probe

b = Gewicht Aluschälchen leer

x = Korrekturfaktor; bei 10 ml Schlammeinwaage: $x = 100$

3. Gase

Die Gaszusammensetzung wurde mit Hilfe eines Packard Gas-chromatographen (Modell 427), ausgerüstet mit einem Wärme-leitfähigkeitsdetektor, bestimmt.

Säule:	Stahlsäule (200 cm, Querschnitt 1/8 Zoll)
Füllmaterial:	Poropak N (80/100 mesh)
Trägergas:	He für CO_2 , CH_4 N_2 für CH_4 , H_2
Flowrate:	40 ml/min
Ofentemperatur:	110° C
Injektortemperatur:	150° C
TCD-Temperatur:	150° C

Das Probevolumen betrug 0,2-0,4 ml, wobei die Proben mit verschließbaren Spritzen gezogen wurden (Pressure Lok). Die Identifizierung der Gase erfolgte aufgrund der Retentionszeit und die Konzentrationsbestimmung erfolgte anhand des Flächenvergleichs mit Standardgasproben.

4. Enzymatische Milchsäurebestimmung

Durchgeführt wurde der optische Milchsäuretest nach Hohorst (1966), bei dem D(-)- und L(-)-Milchsäure in getrennten Ansätzen mit stereospezifischer Laktatdehydrogenase nachgewiesen werden. Durch Zugabe von NAD^+ und D- oder L-LDH wird Laktat zu Pyruvat oxidiert. Das dabei gebildete NADH wird bei 366 nm im Eppendorf Photometer gemessen. Der Test wird mit abzentrifugiertem Medium durchgeführt.

Reagentien:

Glycin Hydrazin Puffer pH 9,0

22,8 g Glycin

50 ml Hydrazinhydrat 25 %ig

550 ml Aqua dest.

NAD⁺-Lösung

300 mg NAD⁺ in 10 ml Aqua dest.

LDH-Suspension

L-LDH aus Kaninchenmuskel (Boehringer)

Kristallsuspension 5 mg/ml

D-LDH aus Leuconostoc mesenteroides

ca. 15 mg/ml

Testansatz:

3 ml Glycin Hydrazin Puffer

0,2 ml NAD⁺ Lösung

0,2 ml Probe

umschütteln, Leerwert ablesen.

20 µl Enzymlösung, umschütteln, 1 Stunde bei Raumtemperatur inkubieren, Endwert ablesen.

Der Nullwert enthält statt Probe 0,2 ml Aqua dest. Dieser Meßwert ist vom Meßwert der Probe abzuziehen (= E_{Korr}).

Die Messung erfolgt bei 366 nm gegen Luft.

Die Menge der gebildeten Milchsäure wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Laktatisomer (mg/ml Probe)} = \frac{E_{\text{Korr}} \times V_{\text{Küv}} \times \text{Verdünnung} \times 90}{c \times d \times V_{\text{Einsatz}} \times 1000}$$

90 = Molekulargewicht der Milchsäure

c = molarer Extinktionskoeffizient von red. NAD

3,3 (1 x mmol⁻¹ x cm⁻¹)

d = Schichtdicke

5a. Organisch gebundener Stickstoff (N_{Kj})

Die Bestimmung erfolgte maßanalytisch nach den DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Blatt E 5, 7. Lieferung, Ausgabe 1975.

5b. Ammonium (NH_4)

Die Bestimmung erfolgte über Destillation nach den DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, DIN 38400, Blatt E 5-2, 12. Lieferung, Ausgabe 1983.

6. Wasserdampf-flüchtige Fettsäuren

Die flüchtigen Fettsäuren wurden qualitativ und quantitativ durch Gaschromatographie bestimmt.

Zur Anwendung kam ein Packard Gaschromatograph (Modell 433) mit automatisiertem Integrationsteil. Eine Stahlsäule wurde mit dem Säulenfüllmaterial Chromosorb 101 (80/100 mesh) gefüllt. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einer Durchflußrate von 30 ml/min verwendet. Die Ofentemperatur betrug $195^{\circ}C$, die des Flammenionisationsdetektors und des Injektors jeweils $240^{\circ}C$. 1 ml Probe wurden mit 0,05 ml 50 %iger H_2SO_4 versetzt (pH=2) und ein Aliquot davon in die Säule eingespritzt.

Aus Retentionszeit und Vergleich mit Standardproben ließ sich die Konzentration der jeweiligen Säuren errechnen.

7. Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Die Bestimmung erfolgte nach den DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Verfahren DIN 38409-H41-1, 9. Lieferung, 1981.

8. Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)

Zur Bestimmung diente ein Sapromat (Fa. Voith).

Die Untersuchungen wurden mit nicht vorbehandelten, verdünnten Schlammproben im Zeitraum von 5 Tagen (BSB₅) vorgenommen.

Das Verdünnungswasser wurde nach den DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Blatt H 5 - a 2 - b - hergestellt.

Als Impfwasser fand mechanisch vorgeklärtes Rohabwasser Verwendung (0,3 ml/l Probe).

Zur Hemmung der Nitrifikation wurden je 1 Probe 0,5 mg Allylthioharnstoff zugesetzt.

9. Quantitative Bestimmung von Kohlenhydraten

Von den Proben wurden 40 µl entnommen (überstieg ein Zucker die Kapazität des Zuckeranalysators, wurden 20 µl bzw. 5 µl Proben entnommen), mit 2 ml 70 %igem Ethanol versetzt und ca. 500 mg Aktivkohle zugegeben. Nach dem Whirle-mixen wurde abzentrifugiert und der Überstand mit Hilfe einer Spritze durch ein 0,2 µm Filter druckfiltriert. Der Überstand wurde zur Trockne eingeeengt, in 250 µl Wasser aufgenommen und davon 200 µl in den Zuckeranalysator (Fa. Biotronik, Gerät CC 2000) eingespritzt.

Trennung der Zucker im Analysator

Die Kohlenhydrate wurden in ihrer Boratkomplexform auf einem Anionenaustauscherharz DA-X8-11 mittels stufenweisem pH- und Molaritätsgradienten des Borat bei 59,5° C getrennt.

Dabei fanden folgende Borat-Puffer Verwendung:

Puffer	A	B	C	D	E	F	A
mol/l Borat	0,05	0,2	0,3	0,4	0,5	1	0,05
pH	7,5	8,6	9,0	9,3	10,0	9,5	7,5
min	18	10	25	40	60	30	100

Trennlauf

Regeneration

Quantitative Bestimmung

Nach der säulenchromatographischen Trennung erfolgte der quantitative Nachweis mittels Orcin (3,5-Dihydroxytoluol)/Schwefelsäure, welches automatisch im Verhältnis 1:1,1 dem Eluat der Säule zugegeben wurde. In einem Heizbad bei 100° C bildete sich ein Farbstoff, dessen Extinktion bei 420 nm gemessen und auf einem Schreiber aufgezeichnet wurde.

Die quantitative Bestimmung der Oligosaccharide erfolgte durch Bestimmung der Peakfläche und Vergleich mit den jeweiligen Eichkurven. Die Peakfläche errechnete sich nach:

Peakhöhe (mm) x Peakbreite (mm) in halber Peakhöhe.

10. Organisch gebundener Kohlenstoff (TOC)

Zur Bestimmung stand ein Gerät der Fa. Beckmann, Modell 915 und ein Infrarot-Analysator, Modell 865, zur Verfügung. Die vorbehandelte Probe wurde in ein Verbrennungsrohr injiziert, die Verbrennungsprodukte mittels Trägergas durch einen Infrarotanalysator geführt. Das CO₂, welches sich bei der Passage der Probe durch die Verbrennungsrohre gebildet hatte, ist als Peak auf dem Schreiber sichtbar.

Probenvorbehandlung

50 ml der Probe wurden mit einem Ultra-Turrax homogenisiert, mit konzentrierter Salzsäure bis pH 1 angesäuert und gelöstes CO_2 mit CO_2 -freier Luft ausgeblasen (10 min). Die Probe wurde anschließend mit CO_2 -freiem Wasser verdünnt und in das Verbrennungsrohr injiziert.

Verbrennungsrohr: Quarzrohr, gefüllt mit Kobaltoxid imprägnierten Asbestfibern

Heiztemperatur: 950° C

Volumen der injizierten Probe: 20 μl

Trärgas: nachgereinigte (synthetische) Luft

Trärgasdruck: 0,5 atü

Durchflußgeschwindigkeit: 200 ml/min

Mit Mannit-Lösungen bekannter Konzentration wurde eine Eichkurve aufgestellt; anhand dieser Eichkurve konnte der organische Kohlenstoffgehalt der Proben ermittelt werden.

11. Gesamtphosphorverbindungen

Die Bestimmung des Gesamtphosphats erfolgte photometrisch nach Aufschluß mittels Schwefelsäure-Perchlorsäure gemäß den DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Blatt D 11-2, 7. Lieferung, Ausgabe 1975.

12. Absetzverhalten

Zur Bestimmung des Absetzverhaltens wurden 1 l-Glaszylinder mit Schlamm gefüllt und nach 24 Stunden der abgesetzte Anteil ermittelt. Bei Proben mit mehr als 200 ml/l absetzbarer Stoffe wurde mit destilliertem Wasser verdünnt. Die erhaltenen Werte wurden mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert.

13. Sauggeschwindigkeitstest (Capillary Suction Time; CST)

Zur Bestimmung des CST stand das Gerät Triton W.P.R.L. Typ 130 der Fa. Triton zur Verfügung.

5 ml der Probe wurden in einem Meßbehälter (10 mm Durchmesser) gefüllt, der auf einer Filterpapierscheibe stand.

Die Zeit für die Wanderung des Schlammwassers im Filterpapier wurde mittels zweier Elektroden bestimmt (Baskerville und Gale, 1968; Stafford et al., 1980; Standard Methods, 1971).

14. Entwässerbarkeit im Faltenfilter

Die Bestimmung erfolgte nach den DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Blatt C 15, 5.Lieferung, 1968.

Die Methode wurde 1975 (7.Lieferung) in den DEV nicht mehr erwähnt. Da keine andere Methode zur Ermittlung der Entwässerbarkeit in die DEV aufgenommen wurde, wurde auf diese Methode zurückgegriffen. Als Zeitdauer zur Ermittlung der Schwemmwassermenge wurden 180 Minuten gewählt.

D. Berechnete Kenngrößen

1. Proteine

Berechnet als:

$$a = (b - c) \cdot 6,25$$

a: Proteine (mg/l)

b: Ermittelter Gesamtstickstoff nach Kjeldahl
(mg N/l)

c: Ermittelter Ammonium-Stickstoff (mg N/l)

6,25: Umrechnungsfaktor (mittlerer Stickstoffgehalt
in Proteinen von 16 %)

2. Kohlenhydrate

Berechnet als:

$$a = b - c - d$$

a: Kohlenhydrate (g/l)

b: organische Trockensubstanz (g/l)

c: Fette (g/l)

d: Proteine (g/l)

3. Ammoniakgehalt

Die Ammoniakgehalte der Schlämme sind vom Ammoniumgehalt, dem pH-Wert und der Temperatur abhängig.

Folgende Gleichungen wurden nach McCarty und McKinney (1961) zur Berechnung herangezogen:

$$\text{I.} \quad \frac{\text{NH}_4^+ \cdot \text{OH}^-}{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = K_B$$

$$\text{II.} \quad \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ = G \text{ (mol/l)}$$

$$\text{III.} \quad \frac{\text{H}^+ \cdot \text{OH}^-}{\text{H}_2\text{O}} = K_W$$

daraus folgt:

$$\text{IV.} \quad \text{NH}_3 \text{ (mmol/l bzw. mol/l)} = \frac{G \cdot K_W}{\text{H}^+ \cdot K_B + K_W}$$

Setzt man in Gleichung IV $G = 1$, so erhält man den NH_3 -Gehalt der Probe in Prozent von NH_4^+ .

Die K_W - bzw. K_B -Werte für die Versuchstemperaturen (35° C und 55° C) waren:

$$K_W \text{ bei } 35^\circ \text{ C} = 10^{-13,6801}$$

$$K_W \text{ bei } 55^\circ \text{ C} = 10^{-13,1369}$$

$$K_B \text{ bei } 35^\circ \text{ C} = 10^{-4,733}$$

$$K_B \text{ bei } 55^\circ \text{ C} = 10^{-4,720}$$

4. C/N-Verhältnis

Das C/N-Verhältnis wurde mittels Division der Werte des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (mg C/l) durch die Werte des gesamten organisch gebundenen Stickstoffs (mg N/l) bestimmt.

E. Mikrobiologische Untersuchungen

1. Mikroskopische Ermittlung methanogener Keime

Zur Ermittlung methanogener Keime diente ein Fluoreszenzmikroskop der Fa. Zeiss.

Objektiv: Neofluar 100 x/1,3 Oel Zeiss

Okular: CPCW 10x Zeiss

Verwendete Filterzusammenstellung:

Erregerfilter: G 436

Farbteiler: FT 510

Sperrfilter: LP 520

Die methanogenen Keime wurden unterteilt in Sarcinen, Coccen, Stäbchen und Spirillen, und die Häufigkeit des Auftretens der verschiedenen Gruppen grob geschätzt, wobei unterschieden wurde:

0 selten; + vereinzelt; ++ häufig; +++ massenhaft;

2. Medien

Die quantitative Bestimmung von E.coli erfolgte nach den DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Blatt KG (1977), unter Verwendung von Endoagarplatten und anschließender Keimdifferenzierung mittels der bunten Reihe.

Die quantitative Bestimmung von S.typhimurium erfolgte nach Anreicherung in Tetrathionat auf Brillant-Grün-Agar (EPLS-Agar).

IV. Ergebnisse

A. Vergärung von Schlachthofabfällen

Nach Untersuchungen aus dem Jahre 1978 wurden in der Bundesrepublik Deutschland in

300 Schlachthöfen und Versandschlachtereien

250 Fleischwarenfabriken und

29 000 Fleischereien (Metzgereien)

Schlachtungen durchgeführt, sowie die weitergehende Verarbeitung der Produkte vorgenommen. Das Gesamtschlachtgewicht wurde mit rund 4,51 Mio. Tonnen angegeben (Neumann, 1981).

Bei der Schlachtung fallen eine Reihe von Abfallprodukten an, wobei hier besonders erwähnt werden sollen:

- Fäkalien und Harn bei der Aufstallung der Schlachttiere
- Magen-, Pansen- und Darminhalte
- Fleischteile, Fette und Blut, die bei der Verarbeitung und mit dem Waschwasser anfallen

Die in Schlachthöfen anfallenden organischen Abfallstoffe belaufen sich insgesamt auf 3 bis $6,5 \times 10^5$ Tonnen pro Jahr (Holzherr und Ulrici, 1981; Liebmann, 1970; Pautz, 1982).

Pro Tonne Lebendgewicht wird am Schlachthof mit ca. $5-15 \text{ m}^3$ Gesamtabwasser gerechnet (Hopwood, 1977). Dieses Abwasser ist durch hohe Gehalte an Eiweißen und Fetten gekennzeichnet und weist, bei Einhaltung der derzeit üblichen innerbetrieblichen Rückhaltemaßnahmen, einen CSB von 1000 bis 10000 mg/l und einen BSB₅ von 600 bis 6000 mg/l auf, wobei der hohe Schwankungsbereich auf unterschiedliche Produktionsmethoden und innerbetriebliche Rückhaltemaßnahmen zurückzuführen ist.

Befindet sich der Schlachthof in einer größeren Kommune,

so läßt sich im allgemeinen das Gesamtabwasser über die Kanalisation der kommunalen Kläranlage zuführen. Infolge des hohen Gehalts an leicht abbaubaren organischen Verbindungen und des Fehlens von toxischen Stoffen ist die Reinigung zusammen mit dem kommunalen Abwasser durchaus möglich. Bedingt durch die hohen Fettgehalte treten jedoch häufig, auch bei starker Verdünnung der Schlachthofabwässer, durch Schwimmschlamm- und Schlammflockenbildung Probleme bei der biologischen Reinigung auf (Liebmann, 1969; Niles und Gordon, 1970; Scherb, 1970; Schraml, 1970).

Die biologische Reinigung des Mischabwassers ist dann stark gefährdet, wenn die Schlachthofabwässer einen wesentlichen Teil des Gesamtstroms bilden, z.B. wenn ein Schlachthof Abwässer einer kleinen kommunalen Kläranlage zuführt.

Bei etwa 5 % der großen und 6 % der handwerklichen Betriebe im Fleischgewerbe handelt es sich um Direkteinleiter. Nach der allgemeinen Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen für Schlacht- und Fleischverarbeitungsbetriebe vom 16.4.1980 ist jedoch für die eingeleiteten Abwässer ein CSB-Wert von 160 mg/l und ein BSB₅-Wert von 35 mg/l die obere Grenze. Für Direkteinleiter sowie Betriebe, deren Abwässer nicht einer kommunalen Kläranlage zugeführt werden können, ist daher eine biologische Reinigung im Rahmen des Betriebes notwendig. Verschiedene Studien (Beushausen, 1981; Holzherr und Ulrici, 1981) zeigen, daß bei Schlachthofabwässern aus folgenden Gründen eine anaerobe Reinigungsstufe in Erwägung gezogen werden sollte:

1. Anaerobe Anlagen vertragen höhere Belastungen als aerobe. Daher können auch Fettabfälle, Pansen- und Darminhalte sowie die Gülle aus der Aufstallung mitbehandelt werden, wodurch die Kosten für Transport und Beseitigung dieser Abfälle deutlich sinken.
2. Aufgrund der mit dem Eiweißabbau einhergehenden Bildung übelriechender Schwefelverbindungen wie Indol, Skatol und Mercaptan erscheint es ratsam, den Abbau der Abwas-

serinhaltsstoffen in geschlossenen Räumen durchzuführen (Sixt, 1979).

3. Das in der anaeroben Stufe gebildete Biogas kann einen wesentlichen Teil des Energiebedarfes des Schlachthofes decken. Die Energiekosten liegen im Schlachthofbereich momentan bei etwa 20 % der Gesamtkosten (Holzherr und Ulrici, 1981), wobei neben dem Betrieb von Kühlaggregaten und elektrischen Geräten die Energie hauptsächlich zur Bereitung von Heißwasser und - in Form von Gas - zum Abflämmen von Schweinen benötigt wird, also zum erheblichen Teil ohne Schwierigkeiten durch Biogas ersetzt werden kann.
4. Bei thermophiler Prozeßführung wird eine deutliche Verminderung oder sogar völlige Abtötung pathogener Organismen erreicht.

1. Bisherige Ergebnisse zur Methanisierung von Schlachthofabwässern

Im Hinblick auf die erzielbaren Gasausbeuten sind eine Reihe von Untersuchungen bekannt. Tabelle 2 gibt einen Überblick über anaerobe Abbauprobversuche von Schlachthofabwässern.

Außer Versuchen von Lloyd und Ware (1956) wurden alle aufgeführten Untersuchungen im mesophilen Bereich durchgeführt. Abgesehen von Gärversuchen mit Rinderblut und Eingeweideteilen (Reinhold, 1954), bewegen sich die Gasausbeuten, bezogen auf die zugegebene organische Trockensubstanz, zwischen 0,27 und 0,55 l Gas/g oTS_z. Die gewählten Raumbelastungen liegen zwischen 0,35 und 6,0 g oTS/l·d.

Tab. 2: Ergebnisse von Faulversuchen mit Schlachthofabwässern

Autor	Substrat	oTS (%)	B ³⁾ R	Temperatur (°C)	1 /g oTS Gas Z
Reinhold (1954)	Schweinemageninhalt	18,0	.	30	0,27
	Panseninhalt	12,0	.	30	0,37
	Rinderblut	19,2	.	30	0,14
	Eingeweideteile	29,0	.	30	0,09
De Faveri & Nyns (1981)	Magen- und Darminhalte	7,0	.	30	0,31
Lindauer & Sixt (1980)	Schlachtabfälle,				
	Magen- und Darminhalte	12,0	4,15	37	0,48
Planco Consulting (1981)	Magen- und Darminhalte	13,4	6,0	34	0,375
	Pansensaft	1,0	0,45	34	0,55
Carl Bro A/S (1980)	Panseninhalt, Spülwasser, Stallmist, Siebrückstände	13,2	.	30	0,33-0,55
Black et al. (1974)	verdünnte Abwässer	0,25	0,35	32	0,32
Schroepfer et al. (1955)	verdünnte Abwässer	.	3,7 ¹⁾	35	95%ige BSB ₅ - Verminderung
Hemens & Shurben (1959)	verdünnte Abwässer	.	1,7 ¹⁾	33	0,47 ²⁾
Lloyd & Ware (1956)	verdünnte Abwässer	.	0,95 ¹⁾	33-35	0,52
		.	0,95 ¹⁾	55	0,44

¹⁾ g BSB₅/l.d

²⁾ l_{Gas}/g BSB₅-Zugabe

³⁾ B_R = g oTS/l . d

Versuche von Hemens und Shurben (1959) und Schroepfer et al. (1955) mit verdünnten Abwässern wurden bei sehr kurzen Verweilzeiten (12-30 h) durchgeführt, bei allen anderen Versuchen betrugen die Verweilzeiten zwischen 7 und 30 Tagen. Bei Versuchen von Lloyd und Ware (1956) wurden thermophil (55° C) niedrigere Gasausbeuten ermittelt als bei mesophilen Versuchen (35° C).

2. Eigene Untersuchungen

In den Untersuchungen wurden mesophile (35°C) und thermophile (55°C) Methangärungen mit Schlachthofabfällen durchgeführt.

Die Schlachthofabfälle wurden aus dem Schlachthof einer Fleischwarenfabrik bezogen.

Das verwendete Substrat stellte eine Mischung aus Magen- und Darminhalt (13 %), Gülle der Tierstallungen im Schlachthof (25 %), Fett aus einem Fettabscheider (19 %) und Überschußschlamm aus der dem Schlachthof angeschlossenen aeroben biologischen Kläranlage (44 %) dar. Das Gemisch wies einen CSB von 180 000 mg O_2/l auf, der organische Trockensubstanzgehalt betrug 105 g/l mit einem Fettanteil von annähernd 30 %.

Die im weiteren angeführten Daten wurden an Material gewonnen, das nach Einstellung von steady-state-Bedingungen aus dem Fermenter entnommen wurde.

Die Verweilzeit betrug in der Regel 10 Tage. Versuche mit höheren Belastungen wurden auch mit 7 bzw. 12 Tagen Verweilzeit durchgeführt. Unterschiedliche Belastungen der Fermenter unter Beibehaltung der Verweilzeit wurden durch Verdünnung des Substrats erzielt.

a. Anorganische und organische Summenparameter

In den Tabellen 3 und 4 und den Abbildungen 2 und 3 ist der Abbau von organischer Trockensubstanz, Fett, Protein und Kohlenhydraten und die Verminderung von CSB und BSB_5 bei mesophiler und thermophiler Betriebsweise aufgeführt.

Tab. 3:

Vergärung von Schlachthofabfällen

Anorganische und organische Summenparameter der Fermenterzulaufe und -abläufe

B _R (g oTS/l.d)	2,9 2,9		4,3	6,0	8,1 8,1		8,6	8,75
R _T (d)	10 10		10	10	10 10		7	12
Temp. (°C)	35°C 55°C		55°C	55°C	35°C 55°C		55°C	55°C
Fermenterzulauf/-ablauf	Z ^{x)}	A A	Z A	Z A	Z A A	Z A	Z A	
TS-Gehalt (g/l)	33,1	15,2 15,2	48,2 21,2	72,0 32,4	91,0 41,4 41,3	72,0 38,0	119,0 63,0	
Abbau (%)	54	54	56	55	54 54	48	47	
oTS-Gehalt (g/l)	28,5	10,6 10,8	42,9 15,9	60,5 23,0	81,0 32,4 32,4	60,5 25,4	105,0 49,8	
Abbau (%)	63	62	63	62	60 60	58	53	
Fett-Gehalt (g/l)	7,7	1,6 1,9	11,6 2,7	16,0 3,0	21,9 4,0 4,7	16,0 3,3	27,3 6,0	
Abbau (%)	79	75	77	81	82 79	79	78	
Protein-Gehalt (g/l)	6,5	2,9 2,4	9,5 5,0	14,1 8,8	17,9 12,5 11,9	14,1 10,1	24,0 17,2	
Abbau (%)	55	63	47	38	30 34	28	28	
Kohlenhydrat-Gehalt (g/l)	14,3	6,1 6,5	21,8 8,2	30,4 11,2	41,2 15,9 15,8	30,4 12,0	53,7 26,6	
Abbau (%)	57	55	62	65	61 62	61	50	

x) Z: Zulauf A: Ablauf

Tab. 4:

Vergärung von Schlachthofabfällen

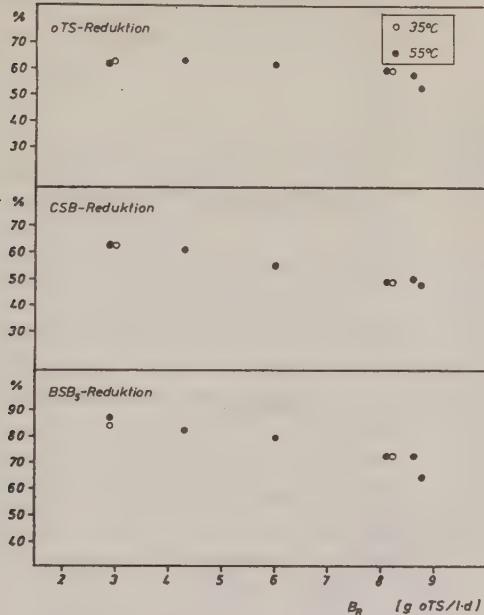
CSB-, BSB₅- und CNP-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

B _R (g oTS/l·d)	2,9	2,9	4,3	6,0	8,1	8,1	8,6	8,75						
R _T (d)	10	10	10	10	10	10	7	12						
Temp. (°C)	35°C	55°C	55°C	55°C	35°C	55°C	55°C	55°C						
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ^{x)}	A	A	Z	A	A	Z	A						
CSB (g O ₂ /l)	47,2	17,6	17,4	65,0	25,0	92,6	41,6	127,5	64,9	64,9	92,6	46,3	162,5	101,0
Abnahme (%)	63	63	61	55	49	49	50	48						
BSB ₅ (g O ₂ /l)	33,0	5,3	4,3	45,5	8,0	64,8	13,5	88,0	24,5	24,5	64,8	18,0	112,0	40,0
Abnahme (%)	84	87	82	79	72	72	72	64						
TOC (g C/l)	18,6	4,6	5,0	24,1	6,9	31,0	9,8	38,7	17,5	17,5	31,0	12,0	47,9	27,5
N _{kj} (g N/l)	1,52	1,52	1,52	1,78	1,78	2,59	2,59	3,28	3,28	3,28	2,59	2,59	4,15	4,15
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	595	595	595	700	700	800	800	1130	1130	1130	800	800	1320	1320
C/N-Verhältnis	12,3	3,1	3,3	12,3	3,5	12,3	3,9	12,3	5,6	5,6	12,3	4,8	12,3	7,1

x) Z: Zulauf A: Ablauf

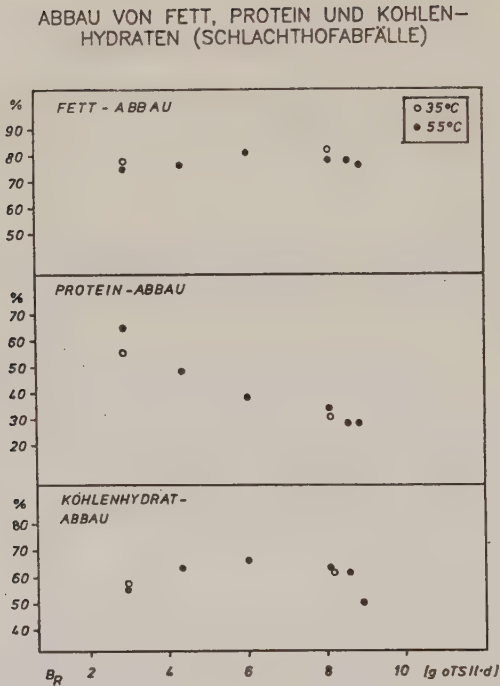
Abb. 2:

ABBAU VON oTS, CSB UND BSB₅
(SCHLACHTHOFABFÄLLE)



Der Abbau der organischen Trockensubstanz verringerte sich mit steigender Fermenterbelastung nur geringfügig. Erst bei einer Belastung von B_R größer 8,6 g oTS/l·d sank der Abbau deutlich von über 60 % auf 53 % ab. Die CSB- und BSB₅-Reduktion verringerte sich bei steigender Belastung deutlicher, was auf die Anhäufung wasserdampfgefährlicher organischer Säuren in den Fermentern zurückzuführen war (siehe Abb. 7). Die Bestandteile der organischen Trockensubstanz (Fett, Proteine und Kohlenhydrate) wiesen unterschiedliche Abbauverhalten bei ansteigender Fermenterbelastung auf (Abb. 3).

Abb. 3:



Bemerkenswert ist die hohe Reduktion von Fetten in den Schlachthofabfällen. Da die Ausbeute an Biogas beim Abbau von Fett am höchsten ist (ca. 1,2 l/g), erklären sich die hohen Gasausbeuten bei unseren Versuchen aus den Fettabbauraten von rund 80 % bei einem Substrat, das einen Fettanteil von annähernd 30 % aufweist. Der hohe Abbaugrad der Fette änderte sich auch bei hohen Fermenterbelastungen nicht. Der Proteinabbau sank bei steigender Belastung deutlich ab und zwar von 63 % bei einer B_R von 2,9 g oTS/l·d, auf 28 % bei einer B_R von 8,75.

Der Kohlenhydratabbau betrug zwischen 55 und 65 %. Bei einer Belastung von 8,75 g oTS/l.d sank er auf 50 % ab.

Fette und Proteine wiesen im mesophilen und thermophilen Bereich unterschiedliche Abbauverhalten auf: Während bei 35° C der Fettabbau 3-4 % höher war als bei 55° C, wurden die Proteine im thermophilen Bereich um 4-8 % besser abgebaut als im mesophilen.

Diese unterschiedlichen Abbauleistungen glichen sich annähernd aus, und so war beim Abbau der organischen Trockensubstanz (wie auch beim CSB und BSB₅) kein Unterschied zwischen dem mesophilen und dem thermophilen Betrieb der Fermenter feststellbar.

In Tabelle 4 sind als zusätzliche Parameter die CNP-Gehalte aufgeführt.

Da es sich bei dem Substrat um eine komplexe Biomasse handelte, sollte kein Mangel an Mineralstoffen erwartet werden. Das in der Abwassertechnologie gewünschte Nährstoffverhältnis (BSB₅ : N : P $\hat{=}$ 100 : 5 : 1) war in den Schlachthofabfällen gegeben (100 : 4,6 : 1,8).

Das C/N-Verhältnis mit 12,3 war ausgewogen; erst bei C/N-Verhältnissen über 16 wäre ein Stickstoffzusatz notwendig (Sanders and Bloodgood, 1965; Kandler, 1983).

b. Gasausbeuten

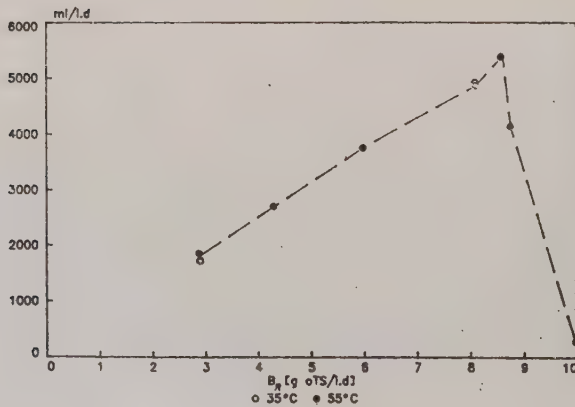
In Tabelle 5 wurden die Gasausbeuten bei verschiedenen Raumbelastungen dargestellt. Eine Steigerung der Belastung von $B_R = 3$ g oTS/l.d bis $B_R = 8,6$ g oTS/l.d erbrachte eine nahezu proportionale Steigerung der Gasproduktion (Abb. 4), wobei die Ausbeute bei etwa 0,62 l_{Gas} pro zugegebenem g oTS lag. Der CH₄-Anteil des Gases lag bei 65-70 %.

Tab. 5: Gasausbeuten bei der Vergärung von Schlachthofabfällen

B_R (g oTS/l.d)	2,9	2,9	4,3	6,0	8,1	8,1	8,6	8,75
R_T (d)	10	10	10	10	10	10	7	12
Temp. (°C)	35 °C	55 °C	55 °C	55 °C	55 °C	55 °C	55 °C	55 °C
Gasproduktion (ml/d.l _F)	1785	1810	2700	3770	4880	4870	5400	4140
ml Gas/g oTS _Z 1)	625	635	630	625	605	600	625	475
ml Gas/g oTS _A 2)	997	1023	1000	1005	1005	1005	1080	900
ml Gas/g oTS _A 2) (inkl. org. Säuren)	937	990	980	985	975	975	1075	909
Methangehalt (%)	68	67	67	67	68	67	65	64
m ³ CH ₄ /kg oTS _Z	0,426	0,425	0,421	0,418	0,409	0,403	0,403	0,30

- 1) Zugabe
2) abgebauter organischer Anteil

Abb. 4: GASPRODUKTION IN ABHÄNGIGKEIT VON DER RAUMBELASTUNG (SCHLACHTHOFABFÄLLE)



Bei einer Belastung von 8,75 g oTS/l·d war die Gasproduktion bereits deutlich gehemmt und bei noch höherer Belastung der Fermenter kam sie nahezu völlig zum Erliegen.

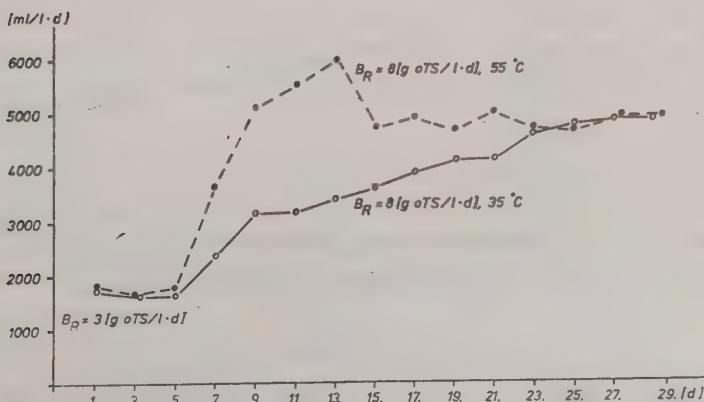
Die gebildete Methanmenge pro zugegebener Menge organischer Trockensubstanz verringerte sich mit zunehmender Belastung der Fermenter geringfügig. Erst im kritischen Belastungsbereich von 8,75 g oTS/l·d war eine deutliche Abnahme feststellbar (Abb. 4).

Als weitere Gaswerte wurden in Tabelle 5 die Gasmengen angegeben, die je abgebautem Gramm organischer Trockensubstanz gebildet wurden. Die - im Vergleich zu anderen Substraten - hohen Werte (ca. 1000 ml Gas/g abgebauter oTS) waren durch den gleichmäßig hohen Fettabbau bedingt. Da sich zeigte, daß die wasserdampfgefährlichen Säuren bei der oTS-Bestimmung nur teilweise miterfaßt wurden (siehe Kapitel "Rindergülle"), wurden in einer weiteren Berechnung die organischen Säuren mitberücksichtigt. Es ergaben sich für Schlachthofabfälle geringfügig niedrigere Werte (um 980 ml Gas/g abgebauter oTS incl. organischer Säuren).

Wie schon bei Versuchen mit Klärschlamm in ähnlicher Weise festgestellt (Temper et al., 1982), erwiesen sich die thermophilen Schlachthofabfallgäransätze hinsichtlich der Gasproduktion nicht signifikant leistungsfähiger als die mesophilen (Abb. 5).

Abb. 5: Vergärung von Schlachthofabfällen

ÄNDERUNG DER GAS PRODUKTION BEI BELASTUNGS-
STEIGERUNG IM MESO- U. THERMOPHILEN FERMENTER



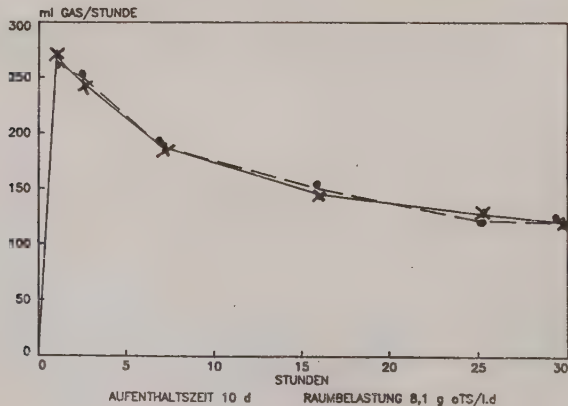
Zwei Fermenter, die längere Zeit mesophil bzw. thermophil mit einer Raumbelastung von $B_R = 3 \text{ g oTS/l}\cdot\text{d}$ betrieben worden waren, wurden auf eine Belastung von $8 \text{ g oTS/l}\cdot\text{d}$ umgestellt. Die Aufenthaltszeit betrug bei beiden Fermentern 10 Tage.

Der thermophile Fermenter reagierte sehr schnell auf die Belastungsänderung, während der mesophile annähernd 20 Tage zur Angleichung an die höhere Belastung benötigte. Beide Ansätze hatten ab dem 23. Tag nach Belastungsänderung dieselbe Gasproduktionsrate.

Auch bei anderen Parametern der Gasproduktion konnten keine gravierende Unterschiede zwischen mesophiler Vergärung (35°C) und thermophiler Vergärung (55°C) festgestellt werden, so u.a. beim Tagesgang der Gasbildung.

Der tägliche Tagesgang der Gasbildung eines mesophilen und eines thermophilen Fermenters (beide belastet mit $8,1 \text{ g oTS/l}\cdot\text{d}$) verdeutlicht noch einmal die geringen Unterschiede bei beiden Betriebstemperaturen unter steady-state-Bedingungen (Abb. 6).

Abb. 6: GASBILDUNGSRATE NACH SUBSTRATZUGABE
TAGESVERLAUF 35°C 55°C
SCHLACHTHOFABFÄLLE



c. Organische Säuren, NH_4^+ -Gehalte und pH-Werte

Tab. 6:

Vergärung von Schlachthofabfällen

Organische Säuren, NH_4^+ und pH-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

B_R (g oTS/l.d)	2,9		2,9		4,3		6,0		8,1		8,1		8,6		8,75		10	
R_T (d)	10		10		10		10		10		10		7		12		10	
Temp. (°C)	35°C		55°C		55°C		55°C		35°C		55°C		55°C		55°C		55°C	
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ^{x)} A		A		Z A		Z A		Z A A		Z A		Z A		Z A		Z A	
org. Säuren (mmol/l)	25	6	15		34	25	45	31	57	32	33	45	45	72	82	72	100	
NH_4^+ (mmol/l)	34	75	81		19	70	24	84	30	91	98	24	70	22	100	22	•	
NH_3 (% von NH_4^+)	0	2,75	13,25	0	13,25	0	16,1	0	2,2	16,1	0	13,25	0	16,1	0	0,5		
pH	6,2	7,4	7,6		6,0	7,6	6,1	7,7	5,9	7,3	7,7	6,1	7,6	6,0	7,7	6,0	6,1	

^{x)} Z: Zulauf A: Ablauf

Mit zunehmender Belastung der Fermenter erhöhte sich der Gehalt an wasserdampfgefährlichen organischen Säuren in den Fermenterabläufen, wobei die thermophilen Fermenter einen höheren Pegel als die jeweiligen mesophilen aufwiesen.

Im mesophilen Bereich war bei einer Belastung von $B_R = 2,9$ das Verhältnis Acetat zu Propionat etwa 2:1; dies entsprach dem Verhältnis beider Säuren im Frischsubstrat. Bei höherer Belastung ($B_R = 8,1$) war eine andere Säurezusammensetzung gegeben; Propionat lag dann in 3-fach höherer Konzentration als Acetat vor.

Im thermophilen Bereich war bei allen Belastungen das Verhältnis Acetat zu Propionat ca. 1:10. Andere wasserdampfgefährliche Säuren waren mengenmäßig von untergeordneter Bedeutung.

Bei einer Belastung von 8,6 g oTS/l.d erreichte die Konzentration an organischen Säuren das Niveau des Zulaufs (Abb.7) und lag in einem Bereich (2-3 g Acetat/l), der im allgemeinen als kritisch für den Betrieb eines Fermenters angesehen wird.

Bei hohen pH-Werten ist jedoch die Stabilität des Prozesses noch gewährleistet. Bedingt durch hohe NH_4^+ -Gehalte in den Fermentern lag der pH-Wert im thermophilen Bereich bei 7,6 bis 7,8 (im mesophilen bei 7,3 bis 7,5) und selbst bei einem Anstieg der organischen Säuren auf 82 mmol/l (bei $B_R=8,75$ g oTS/l.d) wurden durch hohe NH_4^+ -Gehalte (Abb.8) steady-state-Bedingungen mit einem pH-Wert von 7,7 erreicht.

Abb. 7: WASSERDAMPFFLÜCHTIGE ORGANISCHE SÄUREN IN DEN FERMENTERZU- UND ABFLÄUFEN(SCHLACHTHOFABFÄLLE)

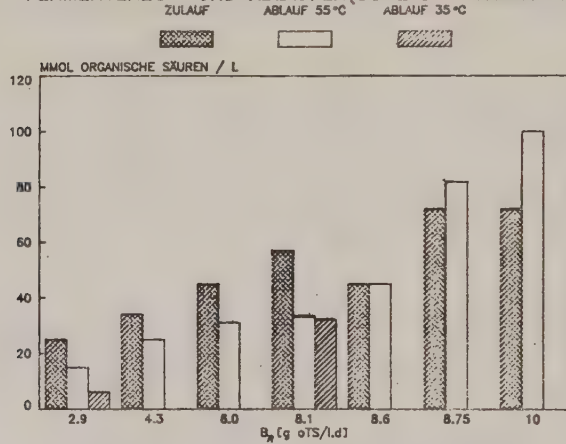
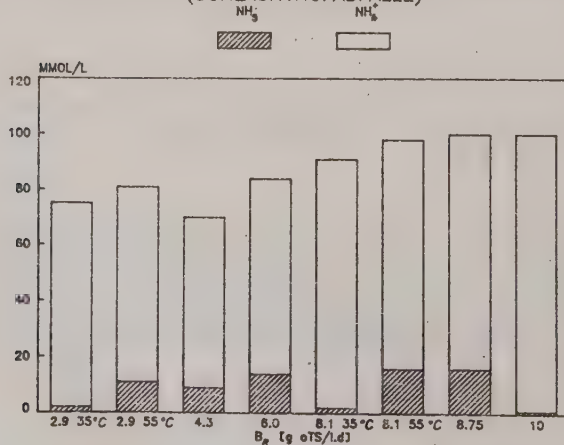


Abb. 8: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -GEHALTE IN DEN FERMENTERABFLÄUFEN (SCHLACHTHOFABFÄLLE)



Bei einer Belastung des Fermenters mit 10 g oTS/l.d konnte keine stabile Fermentation mehr erreicht werden.

Das Ansteigen der organischen Säuren auf 100 mmol/l führte hier zu einem Absinken des pH-Wertes auf 6,0 und damit zum "Umkippen" des Fermenters.

In Abbildung 8 sind neben den NH_4^+ -Gehalten der Fermenter-abläufe auch deren Gehalte an freiem NH_3 angegeben. Die thermophilen Gäransätze wiesen wesentlich höhere NH_3 -Gehalte auf als die mesophilen; auch bei hohen Belastungen der Fermenter war jedoch keine negative Beeinflussung bei thermophiler Fermentation erkennbar.

d. Entwässerungsverhalten

Tab. 7:

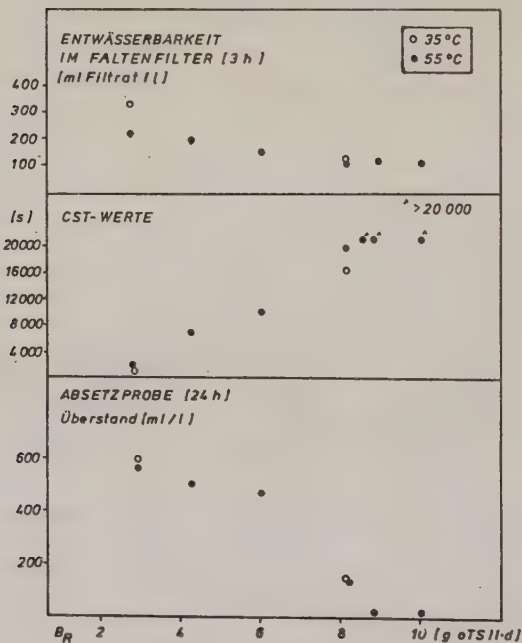
Vergärung von Schlachthofabfällen
Entwässerungsverhalten der Fermenterzulaufe und -abläufe

B_R (g oTS/l.d)	2,9 2,9		4,3	6,0	8,1 8,1	8,6	8,75
R_T (d)	10 10		10	10	10 10	7	12
Temp. (°C)	35°C 55°C		55°C	55°C	35°C 55°C	55°C	55°C
Fermenterzulauf/-ablauf	Z ^{x)} A	A	Z A	Z A	Z A A	Z A	Z A
CST-Wert (s)	980	2700 3250	1550 7600	3300 10200	4400 16550 20000	3300 11025	20000 20000
Absetzprobe 24 h (ml Überstand/l)	670	600 580	500 500	220 470	100 150 150	220 220	0 0
Faltenfilter (ml Filtrat/l nach 180 Minuten)	250	325 210	225 200	150 150	120 125 110	150 150	110 120

^{x)} Z: Zulauf A: Ablauf

Zu- und Abläufe der Fermenter wurden hinsichtlich ihres Entwässerungsverhaltens untersucht. Bestimmt wurden die Entwässerbarkeit im Faltenfilter (3 Stunden), die Wandlungsgeschwindigkeit des Saugwassers in Filterpapier (CST-Wert) und das Absetzverhalten der Probe in 24 Stunden. (CST-Wert) und das Absetzverhalten der Probe in 24 Stunden.

Abb. 9: ENTWÄSSERUNGSVERHALTEN DER FERMENTER-
ABLÄUFE (SCHLACHTHOFABFÄLLE)



Wie Tabelle 7 und Abbildung 9 zeigen, verschlechterte sich mit zunehmender Raumbelastung die Entwässerbarkeit der Fermenterabläufe.

Die mesophilen Gärungsansätze zeigten bei allen Entwässerungsmethoden günstigere Werte als die thermophilen.

Über Probleme mit der Entwässerung von anaerob behandelten Schlachthofabwässern wurde wiederholt berichtet (Knechtges et al., 1935; Hemens und Shurben, 1959; Lindauer und Sixt, 1980), wobei für die Praxis eine Entgasung oder eine chemische Fällung der Fermenterabläufe zur Verbesserung des Absetzverhaltens empfohlen wird.

Bei unseren Untersuchungen wurden die Schlachthofabfälle vor der Vergärung homogenisiert, d.h. größere Partikel zerschlagen und der Anteil suspendierter und gelöster Stoffe erhöht; dies führte zu einer deutlichen Verschlechterung des Entwässerungsverhaltens. In der Praxis, wo solche Verfahren üblicherweise nicht angewendet werden, dürften danach im Vergleich zu unseren Versuchsergebnissen bessere Entwässerungswerte erwartet werden.

e. Methanogene Organismen

Die fluoreszenzmikroskopische Untersuchung zeigte im mesophilen Fermenter bei niedriger wie hoher Belastung eine Vielzahl verschiedener methanogener Organismen (Häufigkeit in Klammern):

Methanogene Spirillen (++) , Methanococcen (+++) , methanogene Stäbchen (++) und Sarcinen (++) .

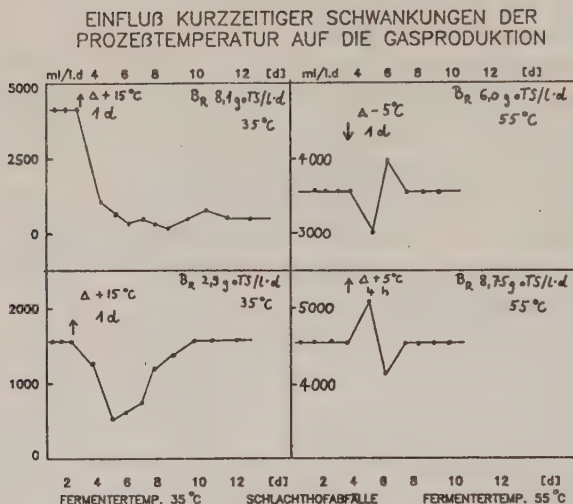
In einem einer Temperaturerhöhung von 15° C ausgesetzten mesophilen Fermenter, der keine Erholung zeigte (siehe Abb. 10), waren nur noch vereinzelt methanogene Stäbchen sichtbar.

In den thermophilen Fermentern wurden vorwiegend Spirillen (++) , Stäbchen (++ bis +++) und Sarcinen (+++) gefunden.

Im überlasteten Fermenter ($B_R = 10 \text{ g oTS/l} \cdot \text{d}$) waren die Sarcinen weitestgehend zerstört; Stäbchen (++) und Spirillen (+) waren in verminderter Zahl sichtbar.

f. Stabilität des Gärungsprozesses gegenüber Temperaturschwankungen

Abb. 10:



Da vielfach eine geringe Stabilität der thermophilen Methan-gärung gegenüber Temperaturschwankungen angenommen wird, wurden - wie von Temper et al. (1981) bei Klärschlamm - Temperaturschwankungen bei der mesophilen und thermophilen Vergärung von Schlachthofabfällen untersucht. Im thermophi-len Bereich ($55^\circ C$) wurde bei hohen Belastungen der Fermen-ter die Temperatur kurzfristig (4 h) um $5^\circ C$ erhöht bzw. (1 d) um $5^\circ C$ erniedrigt. Wie Abbildung 10 zeigt, erfolgte unmittelbar nach Temperaturerhöhung bzw. -erniedrigung eine Steigerung bzw. ein Abfall der Gasproduktion. Innerhalb von 4 Tagen trat in beiden Fällen eine vollständige Erholung ein. Die Versuche zeigten, daß die in der Praxis in Frage kommenden, wegen der großen Wärmekapazität der Faulbehälter

nur sehr langsam erfolgenden Temperaturveränderungen von wenigen Graden für den thermophilen Prozeß auch bei hohen Belastungen kaum eine ernsthafte Gefährdung darstellen dürften.

Bei mesophilen Gäransätzen (35° C) wurde - bei unterschiedlicher Belastung - die Temperatur einen Tag lang um 15° C erhöht. Bei niedriger Fermenterbelastung (2,9 g oTS/l·d) erfolgte über mehrere Tage ein deutliches Absinken der Gasproduktion und erst nach 8 Tagen trat eine vollständige Erholung ein. Bei hoher Belastung (8,1 g oTS/l·d) erfolgte ebenfalls ein starkes Absinken der Gasproduktion. Vermutlich bedingt durch die höheren Gehalte an organischen Säuren ergab sich hier keine Erholung der geschädigten Bakterien. Der pH sank innerhalb von 2 Tagen auf Werte um 6,0 und die Gasproduktion kam völlig zum Erliegen. Bei drastischen Temperaturänderungen dürfte danach die Belastung des Fermenters einen wesentlichen Einfluß auf das Erholungsverhalten haben.

g. Hygienisierender Effekt thermophiler Prozeßführung

Über die Abtötung pathogener Organismen im Temperaturbereich von $50-65^{\circ}$ C gibt es zahlreiche Untersuchungen. Bereits in den zwanziger und dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts befaßte man sich mit der Hitzebeständigkeit von Wurmeiern. Bei Ascarideneiern erfolgte danach die Abtötung bei 50° C bis 65° C (Baumeister, 1953; Braun, 1936; Germans, 1954; Jettmar, 1950, Mills et al., 1925; Rudolfs et al., 1950; Seiser, 1950), wobei Einwirkzeiten von 10 Minuten bis 2 Stunden angegeben wurden. Bei Temperaturen von 70° C reichten wenige Sekunden zur Abtötung aus (Ogata, 1925; Stutz, 1950). Nach Nicholls und Gunavordana (1939) werden Eier und Larven

von Hakenwürmern bei Temperaturen von 45°C - 50°C rasch abgetötet. Bei der Überprüfung des ausgefaulten Schlammes der Moskauer Kläranlagen, die thermophil bei 51°C betrieben werden, konnten von Popova und Bolotina (1964) keine lebenden Wurmeier ermittelt werden. Umfangreiche Untersuchungen zur Hitzebeständigkeit von Wurmparasiten führte Forstner (1974) durch. Nach seinen Untersuchungen sind 55°C bei zehnminütiger Einwirkzeit ausreichend, um Eier von Nematoden, Leberegel, Strongyliden und selbst Coccidien gänzlich abzutöten. Die Untersuchungen zeigen, daß eine Temperatur von 55°C und Einwirkzeiten von 10 - 20 Minuten zur Abtötung sämtlicher Wurmparasiten ausreichen.

Scott (1953) berichtet über die Abtötung von Poliomyelitisviren mit 60°C bei einer Stunde Einwirkdauer. Nach Berg und Berman (1980) wurde bei einer thermophilen Vergärung von Schlamm (49°C) die Zahl der Viren von ca. 850 pro ml Schlamm innerhalb von 24 Stunden auf ca. 3 pro ml Schlamm verringert.

Auch über die thermische Abtötung von Bakterien liegen eine Reihe von Arbeiten vor:

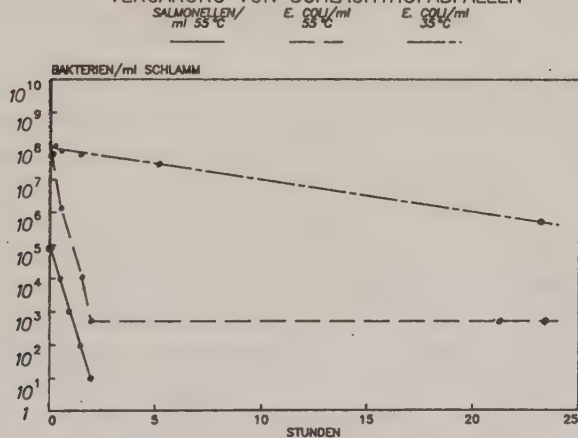
Garber (1977) berichtet über eine deutliche Verminderung pathogener Bakterien bei der thermophilen Schlammbehandlung (50°C) der Stadt Los Angeles. Nach Wiley (1962), Scott (1953) und Gotaas (1956) lassen sich die Erreger von Cholera, Typhus und Brucellose bei 60°C und einer Stunde Einwirkzeit abtöten; bei derselben Temperatur werden nach Gotaas (1956) *Shigella*, *Salmonella typhimurium* und *Mycobacterium tuberculosis* bereits nach 20 Minuten zerstört.

Bei *Mycobacterium avium* ermittelte Merkal et al. (1981) bei 60°C einen D_{10} -Wert von 30 Minuten, Verrips and van Rhee (1981) für *Staphylococcus epidermidis* einen D_{10} -Wert von 12 Sekunden.

Insbesondere Salmonellen wurden häufig in Abwasserproben von Schlachthöfen gefunden (Schaal, 1960). In einer aeroben Belebungsanlage bei 37°C werden diese Bakterien nicht vermindert (Strauch et al., 1970).

Bei den eigenen Untersuchungen zur anaeroben Fäulung von Schlachthofabfällen wurden Versuche mit Laborstämmen von *Escherichia coli* und *Salmonella typhimurium* durchgeführt. *E.coli* diente dabei als nicht pathogener Indikatorkeim. Mesophilen und thermophilen Methangäransätzen von Schlachthofabfällen wurden pro ml Schlamm 10^8 Keime von *E.coli* zugesetzt und das Absterben bzw. Überleben wurde durch Ausplattieren auf Endoagar verfolgt. *Salmonella typhimurium* wurde in thermophile Fermenter in einer Konzentration von 10^5 Keimen pro ml Schlamm zugefügt (Abb. 11).

Abb. 11: REDUKTION VON SALMONELLEN UND E. COLI BEI DER VERGÄRUNG VON SCHLACHTHOFABFÄLLEN



Im mesophilen Fermenter (35°C) wies *E.coli* einen D_{10} -Wert von 10,5 Stunden auf. Bei thermophilem Betrieb (55°C) wies *Salmonella typhimurium* eine dezimale Reduktionszeit von 30 Minuten auf. *Escherichia coli* wies eine dezimale Reduktionszeit von 20 Minuten auf, so daß bei Zugabe von 10^8 Keimen/ml Schlamm nach 100 Minuten eine Konzentration

von 10^3 Keimen/ml Schlamm erreicht wurde. Eine weitere Reduktion von E.coli konnte nicht ermittelt werden, da im thermophilen Schlamm ein Grundbestand von 10^3 coliformen Keimen/ml vorhanden war, der die zugegebenen E.coli-Keime überdeckte.

Eine vollständige Hygienisierung des Faulgutes bei 55° C würde nach diesen Ergebnissen dann erreicht, wenn die Beschickung nicht kontinuierlich, sondern semikontinuierlich mit Intervallen von mindestens 12 Stunden erfolgte.

4. Schlußbemerkungen

Abschließend kann man feststellen, daß bei den hier beschriebenen Versuchen über die anaerobe Stabilisierung von Schlachthofabfällen Hoffnungen auf eine höhere Belastbarkeit des Gärungsprozesses und höhere Gasausbeuten im thermophilen Bereich nicht erfüllt wurden, die auf Versuchen mit Rindergülle (Chen et al., 1980; Shelef et al., 1980) beruhten. Die Versuche zeigen aber, daß im mesophilen wie im thermophilen Bereich stabile Methangärungen bei Raumbelastungen zu erreichen sind, die weit über denen in der Praxis üblichen liegen. Die dabei erzielbaren Gasausbeuten lassen insbesondere bei hohen Fettgehalten der Substrate einen wesentlichen Beitrag zur Energiedeckung im Schlachtbereich erwarten.

Die Grenze der Belastbarkeit der Fermenter lag bei einer Raumbelastung von 8,6 g oTS/l.d. Dabei wurde diese Belastung noch ohne Verminderung der Abbaurrate und der Gasproduktion erreicht; der Gehalt an organischen Säuren lag jedoch bereits im kritischen Bereich.

Bei einer Raumbelastung von 8,75 g oTS/l.d stellte sich zwar noch ein steady-state-Zustand ein, doch sanken Gasproduktion und Abbaurrate hier bereits erkennbar ab. Eine darüber hinausgehende Steigerung auf 10 g oTS/l.d führte zur Übersäuerung des Fermenters.

Deutliche Unterschiede zwischen mesophiler und thermophiler Prozeßführung waren nur im unterschiedlichen Abbauverhalten von Fetten und Proteinen und in einem geringfügig besseren Entwässerungsverhalten im mesophilen Bereich erkennbar; im Abbau der organischen Trockensubstanz, CSB, BSB₅ und hinsichtlich der Gaswerte waren keine Unterschiede feststellbar.

Die von Garber (1977) angenommene höhere Empfindlichkeit thermophiler Methanbakterien gegenüber Temperaturschwankungen konnte nicht bestätigt werden.

Die von Lloyd und Ware (1956) ermittelten niedrigeren Gasproduktionsraten bei thermophiler Prozeßführung dürften da-

rauf zurückzuführen sein, daß die Autoren als Impfmateri-
al für ihre thermophilen Versuche an 35° C adaptierte Klär-
schlammflora verwendeten.

Die Anwendung der anaeroben Technologie im Schlachthofsek-
tor wird in der Bundesrepublik Deutschland derzeit an zwei
Schlachthöfen getestet: am Hamburger Schlachthof (Stephan,
1982) und am Schlachthof Essen (Ulrici, 1983). Im Schlacht-
hof Essen wurde ein 35 m³-Fermenter installiert, wobei
Blut und Panseninhalt als Substrat verwendet werden sollen.
In Vorversuchen wurden Gasproduktionsraten von 2 l Gas/
l Fermenter und Tag bestimmt; übertragen auf die großtechni-
sche Anlage würde diese Gasproduktionsrate ausreichen, um
30-50 % des Energiebedarfs des Schlachthofes zu decken.

Unter Einbeziehung aller anfallenden Abwässer und Abfälle,
insbesondere der Fettabfälle, wäre an einem mittelgroßen
Schlachthof (mit z.B. jährlich geschlachteten 10 000 Rin-
dern und 30 000 Schweinen) nach unseren Untersuchungen eine
Gasproduktion von ca. 315 000 m³/a zu erzielen.

Die Gesamtenergiekosten eines derartigen Schlachthofes be-
laufen sich nach Holzherr und Ulrici (1981) auf ca. 200 000,-
DM/a. Mit Hilfe des Biogases ließen sich ca. 65 % der Energiekosten
einsparen; darüberhinaus wäre eine Verringerung der Abwassergebühren zu erwarten.

Im Schlachthofbereich sollte die thermophile Prozeßführung
der mesophilen vorgezogen werden, da gerade im Schlachthof-
bereich eine Hygienisierung der Abwässer wünschenswert wäre
und durch den Anfall heißer Abwässer kein wesentlich höherer
Energieaufwand für die thermophile Faulung zu erwarten
ist.

B Vergärung von Rindergülle

Die Verwendung landwirtschaftlicher Abfälle zur Biogasproduktion und damit zur Deckung eines Teils des Energiebedarfs in der Landwirtschaft wurde in den letzten Jahren vorangetrieben. Allein in Bayern wurden seit 1979 40 Anlagen erstellt, die weitüberwiegend Rindergülle als Substrat verwerten.

Die zur Zeit größte Anlage in Bayern befindet sich in Ismaning bei München, wo Rindergülle aus verschiedenen landwirtschaftlichen Betrieben gesammelt und in zwei je 500 m³ großen Faulbehältern vergärt wird.

1. Ergebnisse der Vergärung von Rindergülle

Parallel zur Erstellung von Praxisanlagen setzte in den letzten Jahren intensive Forschung auf dem Gebiet des anaeroben Abbaus von Rindergülle ein, wobei Weiterentwicklung der Verfahrenstechnik und Ermittlung optimaler Faulbedingungen Schwerpunkte der Arbeiten bildeten. Eine Übersicht über Versuchsergebnisse der Gärung von Rindergülle gibt Tabelle 8. In die Tabelle wurden nur Ergebnisse mesophiler Fermentationen (30-37° C) aufgenommen. Versuche, bei denen Rindergülle durch Zuschläge (z.B. Stroh) ergänzt wurde, blieben unberücksichtigt. Nicht als batch gekennzeichnete Versuche wurden überwiegend semikontinuierlich durchgeführt.

Nur ein Autor unterschied zwischen gelagerter und frischer Rindergülle, wobei sehr lange Lagerzeiten gewählt und ausschließlich batch-Versuche durchgeführt wurden (Williams und Hills 1981).

Tab.8: Ergebnisse von Faulversuchen mit Rindergülle

Autor	Substrat	Reaktor- volumen	cTS (%)	R _T (d)	B _R (g cTS/l.d)	Temperatur (° C)	m ³ CH ₄ /kg cTS _Z
Reinhold und Noak (1956)	Rinderkot	1 l	12,1	20	batch	30	0,14
		"	"	40	batch	30	0,19
Jain et al. (1981)	Rindergülle	3,75 l	30,4	56	batch	30-33	0,18
Hills und Roberts (1981)	Rindergülle	3,4 l	13,4	17	8,0	35	0,06
Bousfield et al. (1979)	Rindergülle	150 l	4,8	10	4,8	35	0,14
		150 l	4,8	20	2,4	35	0,155
Hills (1979)	Rindergülle	4 l	2,5	25	1,0	35	0,242
		4 l	3,75	25	1,5	35	0,240
		4 l	5,0	25	2,0	35	0,240
Chen et al. (1980)	Rindergülle	3 l	6,0	6	10,0	35	0,16
		3 l	6,0	9	6,7	30	0,19
		3 l	6,0	9	6,7	35	0,223
Varel et al. (1980)	Rindergülle	3 l	6,0	12	5,0	30	0,217
		3 l	6,0	12	5,0	35	0,232
		3 l	6,0	18	3,3	30	0,256
		3 l	6,0	18	3,3	35	0,26
Zeeman et al. (1983)	Rindergülle	5 l	5,6	5	3,7	30	0,14
		5 l	5,6	5	3,7	35	0,146
		5 l	5,6	20	2,8	30	0,163
		5 l	5,6	20	2,8	35	0,158
		5 l	5,6	25	2,25	30	0,151
		5 l	5,6	25	2,25	35	0,149
		5 l	5,6	30	1,9	30	0,153
		5 l	5,6	30	1,9	35	0,168
Hayes et al. (1979)	Rindergülle	12 l	7,0	10	7,0	35	0,078
		12 l ₃	7,1	12	5,9	35	0,120
		34 m ₃	10,4	15	6,9	35	0,185
		34 m ₃	10,4	30	3,5	35	0,207
		34 m ₃	11,4	15	7,6	35	0,155
		34 m ₃	11,0	30	3,65	35	0,180
Maurer und Ennsle (1981)	Rindergülle	288 m ³	7,5	22	3,4	34	0,240
		288 m ³	6,9	33	2,1	34	0,305
Dahl (1979)	Rindergülle	630 l	9,0	23	3,9	35	0,102
		630 l	9,0	32	2,8	35	0,156
		630 l	9,0	52	1,7	35	0,168
Hein et al. (1975)	Rindergülle	379 l	6,0	9	6,7	37	0,143
Ellegard et al (1981)	Rindergülle	100 m ³	6,7	28	2,4	35	0,216
Burford et al. (1977)	Rindermist	"	6,2	20	3,1	35	0,22
Jewell (1979)	Rindergülle	"	10,3	30	3,45	35	0,19
		"	9,7	30	3,23	35	0,22
Converse et al (1977)	Rindergülle	"	6,4	15	4,26	35	0,19
		"	6,35	15	4,23	35	0,13
		"	6,5	10,4	6,22	35	0,15
		"	6,5	6,2	10,51	35	0,13
Robbins et al. (1979)	Rindergülle	3,2 l	4,15	16	2,6	37	0,12
		3,2 l	5,0	16	3,12	37	0,141
		3,2 l	5,8	16	3,65	37	0,142
Shelf et al. (1979, 1980)	Rindergülle	3,5 l	14,4	6	24,0	35	0,07
		3,5 l	14,4	8	18,0	35	0,03
		3,5 l	14,4	10	14,4	35	0,09
		3,5 l	12,0	6	20,0	35	0,08
		3,5 l	12,0	8	15,0	35	0,07
		3,5 l	12,0	10	12,0	35	0,12
		3,5 l	9,6	6	16,0	35	0,13
		3,5 l	9,6	8	12,0	35	0,12
		3,5 l	9,6	10	9,6	35	0,16
		3,5 l	7,6	6	12,0	35	0,15
		3,5 l	7,2	8	9	35	0,15
		3,5 l	7,6	10	7,6	35	0,15
		3,5 l	14,4	12	12,0	35	0,08

Fortsetzung Tabelle 8

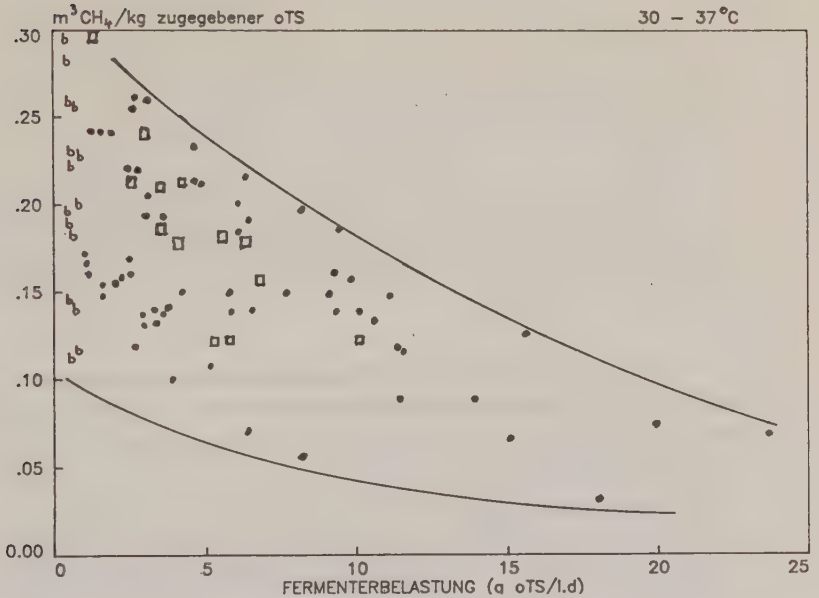
Autor	Substrat	Reaktor- volumen	oTS (%)	R _T (d)	B _o TS (g oTS/l.d)	Temperatur m ³ CH ₄ /kg oTS (° C)	
Shelef et al. (1979,1980)	Rindergülle	3,5 l	12,0	12	10,0	35	0,14
		3,5 l	9,6	12	8,0	35	0,14
		3,5 l	7,2	12	6,0	35	0,18
		3,5 l	14,4	16	9,0	35	0,19
		3,5 l	12,0	16	7,5	35	0,20
		3,5 l	9,6	16	6,0	35	0,20
		3,5 l	7,2	16	4,5	35	0,22
Wong Chong (1975)	Rindermist	.	16,8	.	batch	35	0,12
Wujcik und Jewell (1980)	Rindermist	3,5 l	9,6 (TS)	80	batch	35	0,23
		1,45 l	22,2 (TS)	125	batch	35	0,22
		1,0 l	34,9 (TS)	259	batch	35	0,11
		0,8 l	55,8 (TS)	140	batch	35	0,01
Chandler et al. (1980)	Rindergülle	0,8 l	2-6 (TS)	120	batch	35	0,265
Williams und Hills (1981)	Rinderstall- mist (frisch)	3,5 l	6,05	75	batch	35	0,28
	Lagerung 0-3 Monate	3,5 l	6,05	75	batch	35	0,23
	Lagerung 3-6 Monate	3,5 l	6,05	75	batch	35	0,20
	Lagerung 6-12 Monate	3,5 l	6,05	75	batch	35	0,26
	Lagerung 24 Monate	3,5 l	6,05	75	batch	35	0,04
Coppinger et al. (1978)	Rindergülle	378 m ³	7,7	12	6,4	35	0,12
		166 m ³	7,7	12	6,4	35	0,12
		332 m ³	7,7	12	6,4	35	0,12
Smith (1978)		664 m ³	7,7	12	6,4	35	0,12
		664 m ³	7,7	15	5,1	35	0,12
Hill (1981)	Rindermist	halb- technisch	.	81	batch	35	0,30
Bartlett (1980)	Rindergülle	100 m ³	11,0	11	10	35	0,12
Martin und Lichtenberger (1981)	Rindergülle	300 m ³	5,2	13	4,0	37	0,22
Badger et al. (1979)	Rindergülle	1 l	4,15	36	batch	37	0,18
		1 l	4,15	26	batch	37	0,14
		1 l	5,8	26	batch	37	0,12
		1 l	8,3	26	batch	37	0,09
Gosch et al. (1981)		10 l	7,1	10	7,1	35	0,138
		10 l	7,1	17	4,2	35	0,150
		10 l ₃	7,1	25	2,8	35	0,204
		50 m ³	6,6	12	5,5	34	0,174
		50 m ³	7,0	17	4,1	34	0,176

Der Gehalt an organischer Trockensubstanz lag bei den verschiedenen Versuchen zwischen 2,5 und 45 %, die Aufenthaltszeit im Fermenter betrug zwischen 6 und 30 Tagen bei semikontinuierlicher Betriebsweise, zwischen 20 und 259 Tagen im batch-Betrieb. Ebenso unterschiedlich waren die Anlagengrößen; Ergebnisse von Praxisanlagen liegen nur wenige vor (Coppinger et al. 1978, Bartlett et al. 1980, Martin und Lichtenberger 1981, u.a.).

Um zumindest einen groben Vergleich der Versuchsergebnisse zu ermöglichen, sind in Abbildung 12 die erzielten Methan- ausbeuten pro zugegebener organischer Trockensubstanz gegen die Fermenterbelastungen aufgetragen. Batch-Versuche sind in die Abbildung aufgenommen; bei diesen ist eine theoretische Fermenterbelastung von 0,1-0,5 g oTS/l.d zugrundegelegt. Die Ergebnisse von Praxisanlagen sind besonders gekennzeichnet.

Innerhalb der einzelnen Belastungsstufen variieren die Ergebnisse stark, doch läßt sich insgesamt als Tendenz erkennen, daß mit sinkender Belastung der Fermenter die Methan- ausbeute zunimmt.

Abb. 12: Methanausbeuten in Abhängigkeit von der Fermenterbelastung bei der Vergärung von Rindergülle - Ergebnisse aus der Literatur



- : Ergebnisse semikontinuierlich beschickter Laborfermenter
- b : Ergebnisse von batch-Versuchen (Laborfermenter)
- : Ergebnisse von Praxisanlagen

2. Eigene Untersuchungen

Ziel eigener Untersuchungen war es, optimale Retentionszeiten im Fermenter und optimale Gasproduktionsraten zu ermitteln, wobei zwischen frischer und gelagerter Rindergülle als Gärsubstrat unterschieden wurde.

Frische Rindergülle wurde von einem Bullenmastbetrieb mit Schlempefütterung in der Nähe von München bezogen. Die Gülle wurde im Stall gesammelt, homogenisiert und bis zur Verwertung tiefgefroren. Desinfektionsmittel (0,5 µg Nyco-phen/l Gülle) und Antibiotika (0,6 µg Chloramphenicol/l Gülle) wurden in so geringer Menge im Stall eingesetzt, daß eine Beeinträchtigung der Faulung nicht zu erwarten war. Die Gülle hatte einen Trockensubstanzgehalt von 9,4 %, einen organischen Trockensubstanzanteil von 80 % und einen CSB-Wert von 97 000 mg O₂/l.

Für Versuche mit gelagerter Rindergülle wurden Proben aus dem Zulauf der Ismaninger Anlage entnommen. Die Gülle wies eine durchschnittliche Lagerzeit von 3 Wochen auf und war in Gärung übergegangen.

Der Trockensubstanzgehalt betrug 7,1 %, mit einem organischen Anteil von 82 %. Der CSB der gelagerten Gülle war 75 300 mg O₂/l. Die Proben wurden homogenisiert und bis zur Verwertung tiefgefroren.

Alle Versuche wurden - entsprechend den bestehenden Praxisanlagen - im mesophilen Bereich (35° C) durchgeführt, wobei folgende Aufenthaltszeiten gewählt wurden:

Frische Rindergülle 5, 7, 10, 16, 26, 37 Tage

Gelagerte Rindergülle: 5, 7, 10, 26, 37, 90 Tage

Die Zugabe in die Fermenter erfolgte alle 24 Stunden, wobei die Retentionszeit über die ausgetauschte Menge festgelegt wurde.

Frische und gelagerte Rindergülle wiesen hohe Gehalte an wasserdampfllüchtigen Säuren auf, die gegenüber den

organischer Trockensubstanzgehalten nicht vernachlässigt werden können: Bei der Bestimmung der Trockensubstanz zeigten Versuche, daß bei 105° C 50 - 90 % der organischen Säuren bei Zulauf- wie Ablaufproben flüchtig waren und damit bei der Ermittlung der organischen Trockensubstanz nicht mit erfaßt wurden. Bei der Berechnung der Gausausbeuten - bezogen auf die abgebauten organischen Anteile - wurde dies daher berücksichtigt.

3. Vergärung frischer Rindergülle

a. Abbau von TS, oTS, Proteinen, Fett und Kohlenhydraten

In Tabelle 9 sind die Gehalte an Trockensubstanz, organischer Trockensubstanz, Fett, Proteinen und Kohlenhydraten und ihre Abbauraten im Fermenter angegeben.

Tab. 9:

Vergärung von frischer Rindergülle

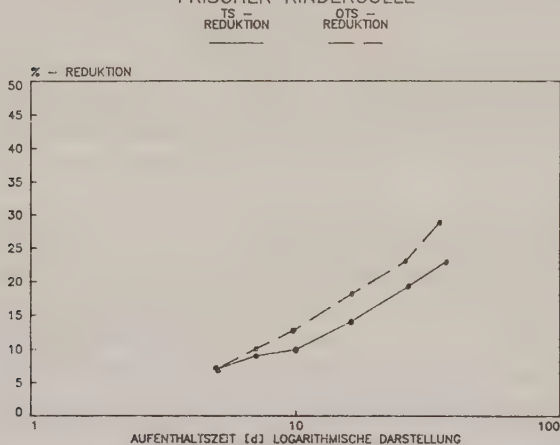
Anorganische und organische Summenparameter der Fermenterzulaufe und -abläufe

B _R (g oTS/l.d)		15,0	10,7	7,5	4,7	2,9	2,0
R _T (d)		5	7	10	16	26	37
Temp. (°C)		35	35	35	35	35	35
Fermenterzulauf/-ablauf	Z ^{*)}	A	A	A	A	A	A
TS-Gehalt (g/l)	93,9	87,3	85,7	84,3	80,6	76,0	72,0
Abbau (%)		7	9	10	14	19	23
oTS-Gehalt (g/l)	75,0	69,8	67,7	65,5	61,8	57,9	53,0
Abbau (%)		7	10	13	18	23	30
Fett-Gehalt (g/l)	5,8	5,7	4,7	4,1	3,2	3,0	2,6
Abbau (%)		2	19	29	45	48	55
Protein-Gehalt (g/l)	12,9	12,5	11,3	10,1	9,4	8,3	7,0
Abbau (%)		3	12	22	27	36	46
Kohlenhydrat-Gehalt (g/l)	56,3	51,6	51,7	51,3	49,2	46,6	43,5
Abbau (%)		8	8	9	13	17	23

Z: Zulauf A: Ablauf

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß zwar mit längeren Aufenthaltszeiten im Fermenter der Abbaugrad der organischen Trockensubstanz und ihrer Bestandteile stieg, aber selbst bei 37-tägiger Aufenthaltszeit nur 30 % betrug. Fett, Proteine und Kohlenhydrate wiesen unterschiedliche Abbauverhalten auf; allen Abbauwerten gemeinsam war über weite Bereiche eine Abhängigkeit vom Logarithmus der Aufenthaltszeit im Fermenter (siehe Abb. 13 und 14).

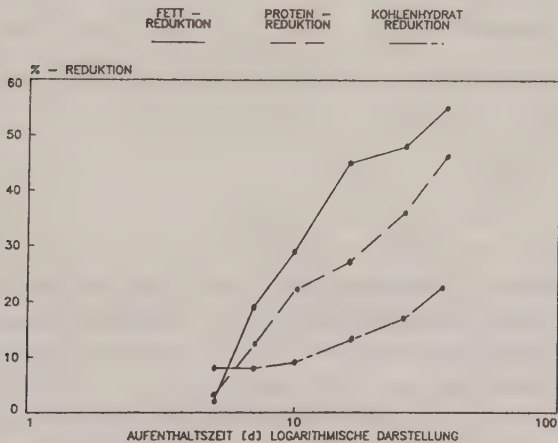
Abb. 13: VERMINDERUNG VON TS UND OTS BEI DER VERGÄRUNG FRISCHER RINDERGÜLLE



Bei 5-, 7- und 10-tägiger Verweilzeit im Fermenter wurden annähernd gleiche Mengen an Kohlenhydraten abgebaut, wobei es sich hauptsächlich um leichtabbaubare Anteile handeln dürfte. Erst mit zunehmender Verweilzeit wurden auch schwerabbaubare Kohlenhydrate angegriffen. Hohe Celluloseanteile in der Gülle bewirkten den unvollständigen Abbau der Kohlenhydrate, der 23 % (bei 37-tägiger Aufenthaltszeit) nicht überstieg; mengenmäßig wurden jedoch bei allen Aufenthaltszeiten weitüberwiegend Kohlenhydraten abgebaut. Bei 5-tägiger Verweilzeit wurden nahezu keine Fette und Proteine abgebaut.

Mit zunehmender Verweilzeit im Fermenter stieg der Abbau beider Inhaltsstoffe rasch an, wobei prozentual der Abbau der Fette überwog. Selbst bei 37-tägiger Verweilzeit war noch keine Grenze des Abbaus bei Fetten, Proteinen und Kohlenhydraten erreicht.

Abb. 14: Verminderung von Fett, Proteinen und Kohlenhydraten bei der Vergärung frischer Rindergülle



b. Gasausbeuten

Tab. 10: Gasausbeuten bei der Vergärung von frischer Rindergülle

B_R (g oTS/l·d)	15,0	10,7	7,5	4,7	2,9	2,0
R_T (d)	5	7	10	16	26	37
Temp. (°C)	35	35	35	35	35	35
Gasproduktion (ml/d·l _P)	1100	980	810	740	610	560
ml Gas/g oTS _{Z1})	75	90	110	160	210	275
ml Gas/g oTS _{A2})	1060	940	850	920	930	940
ml Gas/g oTS _{A2}) (inkl. org. Säuren)	760	760	795	790	820	820
Methangehalt (%)	51	55	55	57	60	63
m ³ CH ₄ /kg oTS _Z	0,037	0,050	0,060	0,090	0,127	0,175

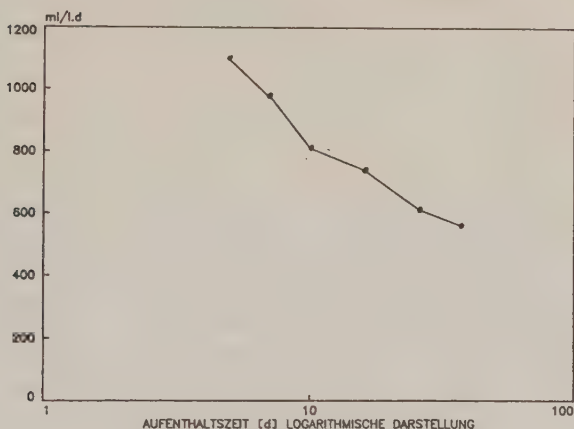
1) Zugabe

2) abgebauter organischer Anteil

Wie Tabelle 10 zeigt, war die Gasproduktion bei 5-tägiger Aufenthaltszeit am höchsten und sank bei längeren Retentionszeiten nur langsam ab. Wie Abbildung 15 zeigt, war die Gasproduktion umgekehrt proportional dem Logarithmus der Aufenthaltszeit.

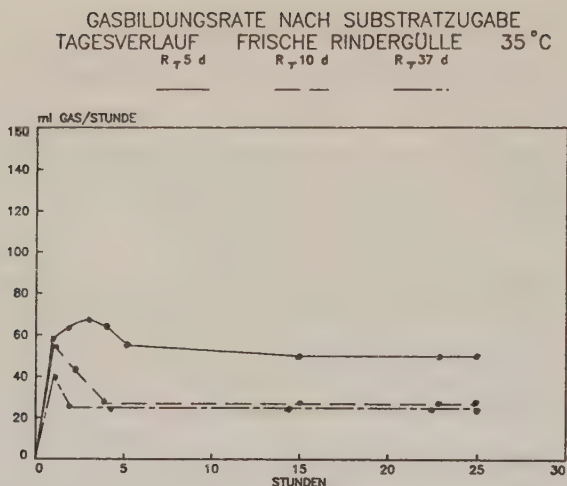
Anders als bei Klärschlamm z.B. stiegen die gebildete Gasmenge pro zugegebenem g oTS, die Methangehalte und die Methanausbeute - auch bei langer Retentionszeit noch deutlich an. Bezog man die gebildete Gasmenge auf die abgebaute organische Trockensubstanz - unter Einbeziehung der organischen Säuren - so bestätigten sich die Abbauergebnisse in Tabelle 9: Den bei allen Verweilzeiten niedrigen Werten von 760 - 820 ml Gas/g oTS entspricht, daß vor allem Kohlenhydrate abgebaut wurden.

Abb. 15: Gasproduktion in Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit (Frische Rindergülle)



In Abbildung 16 sind Tagesgänge der Gasbildung bei verschiedenen Retentionszeiten aufgetragen. Die relativ niedrigen Maxima unmittelbar nach Zugabe des Substrates belegen den geringen Anteil leicht abbaubarer Substanzen in der Rindergülle. Schwerabbaubare Anteile wurden im Verlauf des Tages gleichmäßig abgebaut, wie daraus hervorgeht, daß bei 10-tägiger Aufenthaltszeit die Gasbildungsrate nur geringfügig höher war als bei 37 Tagen.

Abb. 16:



c. Abbau von CSB und BSB₅; CNP-Gehalte

Kurze Verweilzeiten im Fermenter erbrachten geringe CSB- und BSB₅-Verminderungen.

Der CSB frischer Rindergülle wurde bei langen Aufenthaltszeiten (37 Tage) nur um 24 % vermindert. Der BSB₅, der ca. 30 % betrug, wurde dagegen bei langen Retentionszeiten deutlich reduziert (bis um 84 %).

Der Abbau von CSB und BSB₅ war - wie Abbildung 17 zeigt - annähernd proportional dem Logarithmus der Aufenthaltszeit im Fermenter.

Tab. 11:

Vergärung von frischer Rindergülle

CSB-, BSB₅- und CNP-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

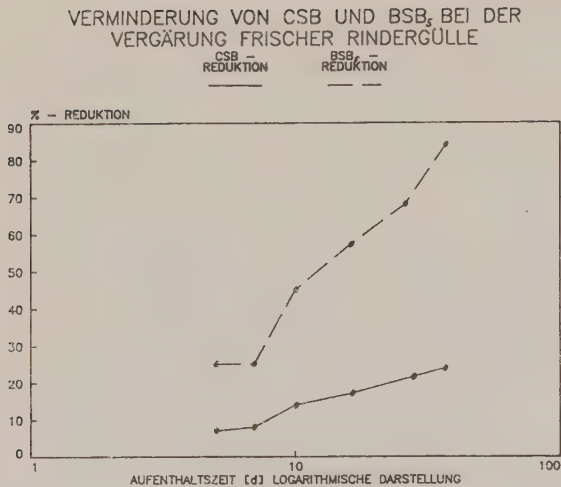
B _R (g oTS/l·d)		15,0	10,7	7,5	4,7	2,9	2,0
R _T (d)		5	7	10	16	26	37
Temp. (°C)		35	35	35	35	35	35
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ^{*)}	A	A	A	A	A	A
CSB (g O ₂ /l)	95,0	88,0	87,8	81,7	78,8	75,0	71,9
Abnahme (%)		7	8	14	17	21	24
BSB ₅ (g O ₂ /l)	27,3	20,5	20,5	15,0	11,8	8,7	4,5
Abnahme (%)		25	25	45	57	68	84
TOC (g C/l)	31,2	29,0	28,1	26,8	25,0	22,0	21,0
N _{kj} (g N/l)	4,65	4,65	4,65	4,65	4,65	4,65	4,65
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085
C/N-Verhältnis	6,7	6,2	6,0	5,8	5,4	4,7	4,5

Z: Zulauf

A: Ablauf

Stickstoff und Phosphat zur Deckung der Nährstoffbedürfnisse der Mikroorganismen waren ausreichend vorhanden (siehe Tab. 11); das C/N-Verhältnis war niedrig, bedingt durch hohe Stickstoffgehalte der Gülle.

Abb. 17:



d. Organische Säuren, NH_4^+ - Gehalte und pH - Werte

Die frische Rindergülle wies hohe Gehalte an wasserdampfvlüchtigen organischen Säuren auf (Tab. 12). Ihre Konzentration stieg bei 5- und 7-tägiger Verweilzeit im Fermenter auf Werte an (95 mmol/l), die von verschiedenen Autoren als toxisch angesehen werden; durch gleichzeitig hohe NH_4^+ -Gehalte wurden jedoch hohe pH-Werte (7,6 und darüber) erreicht, so daß die wasserdampfvlüchtigen organischen Säuren als Salze vorlagen, deren Toxizität weit geringer ist als die der freien Säuren.

Tab. 12:

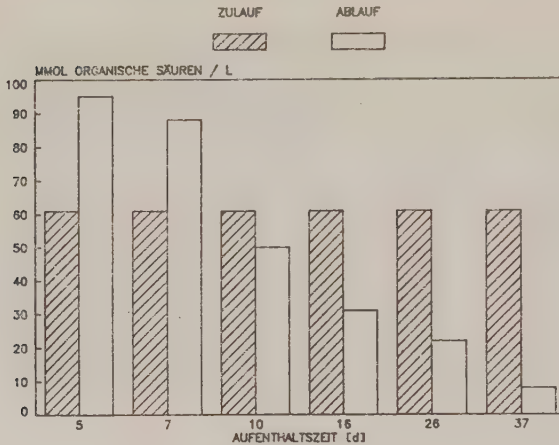
Vergärung von frischer Rindergülle
Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

B_R (g oTS/l.d)		15,0	10,7	7,5	4,7	2,9	2,0
R_T (d)		5	7	10	16	26	37
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)		35	35	35	35	35	35
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z *)	A	A	A	A	A	A
org. Säuren (mmol/l)	61	95	88	50	31	22	8
Milchsäure (mmol/l)	3,33	0,14	0	0	0	0	0
NH_4^+ (mmol/l)	184	189	203	216	225	237	252
NH_3 (% von NH_4^+)	2,1	4,3	5,4	6,65	7,4	8,25	9,15
pH	7,25	7,6	7,7	7,8	7,85	7,9	7,95

Z: Zulauf A: Ablauf

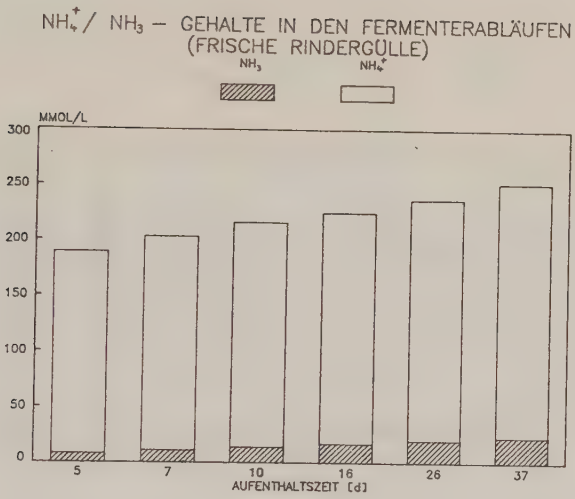
Im Zulauf wie im Ablauf der Fermenter betrug das Verhältnis Essigsäure zu Propionsäure etwa 2 : 1. Andere wasserdampf-flüchtige Säuren waren mengenmäßig nicht von Bedeutung. Die Rindergülle enthielt Milchsäure in einer Konzentration von 3,3 mmol/l; sie wurde - außer bei 5-tägiger Verweilzeit - im Fermenter vollständig abgebaut (Tab. 12).

Abb. 18: Wasserdampf­flüchtige organische Säuren in den Fermenterzu- und -abläufen (Frische Rindergülle)



Während mit höherer Verweilzeit die Gehalte an organischen Säuren im Fermenter abnahmen (Abb. 18), stiegen die NH_4^+ -Gehalte infolge zunehmenden Proteinabbaus an; als Folge davon stieg der pH-Wert bis 7,95 und der NH_3 -Gehalt stieg bei 37-tägiger Verweilzeit im Fermenter bis auf 23 mmol/l (Abb. 19). In der Literatur werden NH_3 -Gehalte über 9 mmol/l als toxisch angesehen (McCarty und McKinney 1961); bei den vorliegenden Untersuchungen bestätigte sich dies nicht: auch bei hohen NH_3 -Gehalten kam es zu keiner erkennbaren Hemmung der Gasproduktion.

Abb. 19:



e. Entwässerungsverhalten

Tab. 13:

Vergärung von frischer Rindergülle
Entwässerungsverhalten der Fermenterzulaufe und -abläufe

B _R (oTS/l·d)		15,0	10,7	7,5	4,7	2,9	2,0
R _T (d)		5	7	10	16	26	37
Temp. (°C)		35	35	35	35	35	35
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ^{*)}	A	A	A	A	A	A
CST-Wert (s)	>20000	>20000	>20000	>20000	>20000	>20000	>20000
Absetzprobe 24 h (ml Überstand/l)	50	50	40	.	.	50	80
Faltenfilter (ml Filtrat/l nach 180 Minuten)	25	29	32	35	40	44	48

^{*)} Z: Zulauf A: Ablauf

FrISChe Rindergülle zeigte sehr schlechte Entwässerbarkeit. Auch bei langen Retentionszeiten (26 und 37 Tage) wiesen die Abläufe nur eine geringfügig bessere Entwässerbarkeit auf als der Zulauf (Tab. 13).

f. Methanogene Organismen

Die Formen methanogener Organismen blieben bei unterschiedlichen Aufenthaltszeiten im Fermenter gleich, doch die Zahl der Organismen schwankte.

Bei 5-tägiger Verweilzeit waren methanogene Stäbchen (0), Coccoide (++) , Spirillen (+ bis ++), Sarcinen (+ bis ++) in wesentlich geringerer Zahl zu beobachten als bei 26 bzw. 37-tägiger Aufenthaltszeit (Stäbchen + bis ++, Coccoide ++, Spirillen ++, Sarcinen ++).

4. Vergärung gelagerter Rindergülle

a. Abbau von TS, oTS, Proteinen, Fett und Kohlenhydraten

In Tabelle 14 sind die anorganischen und organischen Summenparameter und Abbauraten im Fermenter angegeben.

Tab. 14:

Vergärung von gelagerter Rindergülle
Anorganische und organische Summenparameter der Fermenterzulaufe
und -abläufe

B_R (g oTS/l.d)		11,8	8,4	5,9	2,3	1,6	x)
R_T (d)		5	7	10	26	37	90
Temp. (°C)		35	35	35	35	35	35
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾	A ²⁾	A	A	A	A	A
TS-Gehalt (g/l)	71,4	65,7	62,6	60,8	55,3	52,0	42,5
Abbau (%)		8	12	15	23	27	40
oTS-Gehalt (g/l)	58,9	53,2	50,1	48,2	43,1	39,5	31,6
Abbau (%)		10	15	18	27	33	46
Fett-Gehalt (g/l)	4,3	4,3	3,7	3,1	2,3	2,28	2,17
Abbau (%)		0	14	28	47	48	50
Protein-Gehalt (g/l)	10,6	8,7	8,5	7,9	7,0	6,7	5,4
Abbau (%)		18	20	25	34	37	49
Kohlenhydrat-Gehalt (g/l)	44,0	40,2	37,9	37,2	33,8	30,6	24,0
Abbau (%)		9	14	16	23	31	45

x) Ausgärversuch

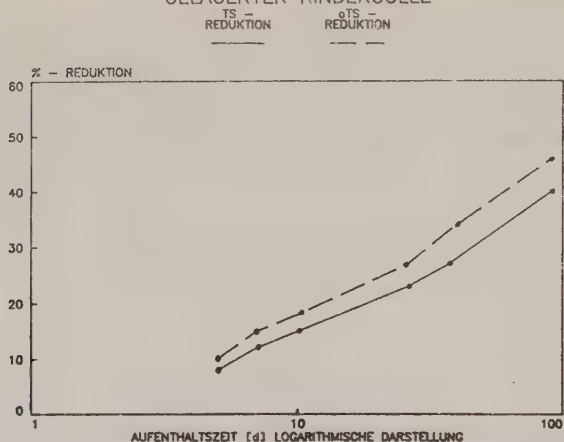
1) Zulauf

2) Ablauf

Aus Tabelle 14 ist zu ersehen, daß der Abbau der Inhaltsstoffe mit zunehmender Verweilzeit im Fermenter anstieg. Der Abbau der organischen Trockensubstanz war vom Logarithmus der Aufenthaltszeit abhängig, wie Abb. 20 zeigt.

Abb. 20:

VERMINDERUNG VON TS UND OTS BEI DER VERGÄRUNG
GELAGERTER RINDERGÜLLE

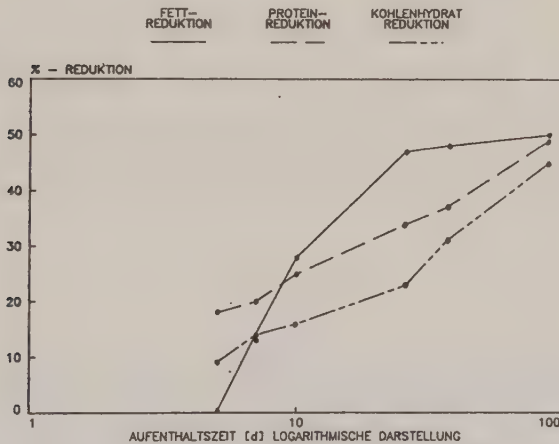


Bei 90-tägiger Verweilzeit im Fermenter wurden 46 % der organischen Inhaltsstoffe abgebaut. Wie Abb. 20 zeigt, war eine Grenze der Abbaubarkeit noch nicht erreicht. Die Bestandteile der organischen Trockensubstanz - Fette, Proteine und Kohlenhydrate - wiesen unterschiedliche Abbauverhalten auf (Abb. 21).

Der Proteinabbau stieg proportional zum Logarithmus der Retentionszeit an. Bei 5-tägiger Verweilzeit wurden keine Fette abgebaut; der Fettabbau stieg bei längeren Retentionszeiten gleichmäßig an und erreichte sein Maximum bei

16-tägiger Verweilzeit. Durch längere Verweilzeiten war keine Abbausteigerung möglich, d.h. alle leicht vergärbaren Fettverbindungen waren abgebaut und der Rest (2-3 g/l) war anaerob nicht weiter umsetzbar.

Abb. 21: Verminderung von Fett, Proteinen und Kohlenhydraten bei der Vergärung gelagerter Rindergülle



Der Kohlenhydratabbau blieb prozentual hinter den Raten von Fett- und Proteinabbau zurück; mengenmäßig stellte die Kohlenhydratfraktion jedoch den höchsten Anteil. So wurden beispielsweise bei 90-tägiger Verweilzeit im Fermenter 20 g Kohlenhydrate gegenüber 2 g Fett und 5 g Proteinen abgebaut.

b. Gasausbeuten

Tab. 15: Gasausbeuten bei der Vergärung von gelagerter Rindergülle

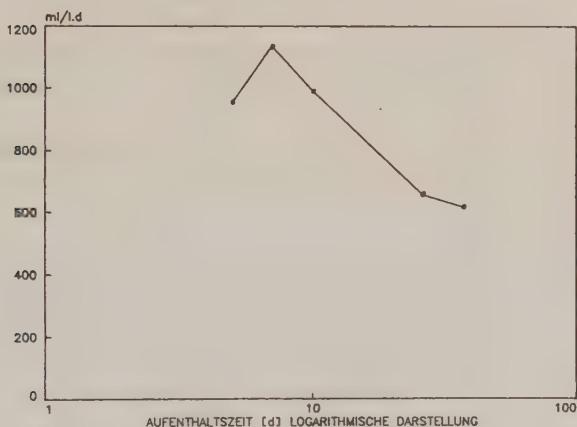
B_R (g oTS/l·d)	11,8	8,4	5,9	2,3	1,6
R_T (d)	5	7	10	26	37
Temp. (°C)	35	35	35	35	35
Gasproduktion (ml/d·l _P)	955	1135	990	655	615
ml Gas/g oTS _{Z1} ¹⁾	80	135	170	290	385
ml Gas/g oTS _{A2} ²⁾	830	905	920	1080	1175
ml Gas/g oTS _{A2} ²⁾ (inkl. org. Säuren)	770	770	770	820	895
Methan-Gehalt (%)	50	58	61	65	70
m ³ CH ₄ /kg oTS _Z	0,04	0,08	0,10	0,19	0,27

¹⁾ Zugabe

²⁾ abgebauter organischer Anteil

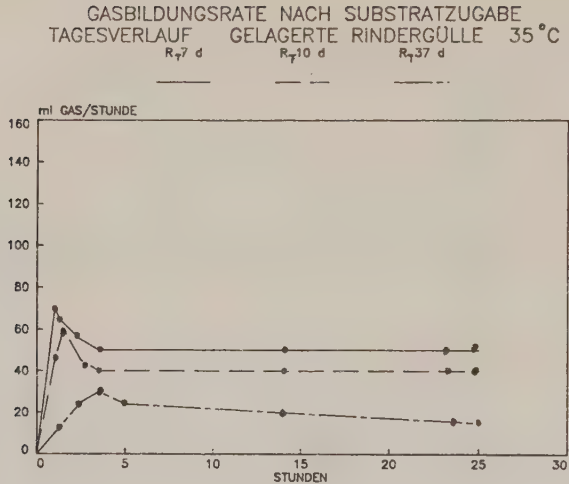
Beginnend mit 7-tägiger Verweilzeit nahm die Gasproduktion - bezogen auf das Fermentervolumen - annähernd proportional dem Logarithmus der Aufenthaltszeit ab. Bei 5-tägiger Aufenthaltszeit war die Gasproduktion gehemmt und lag noch unter dem Wert bei 10-tägiger Aufenthaltszeit (Abb. 22). Die gebildete Gasmenge pro zugegebener organischer Trockensubstanz, Methangehalte des Gases und die Methanausbeute stiegen mit längeren Aufenthaltszeiten an. Die gebildete Gasmenge bezogen auf die abgebaute organische Trockensubstanz - unter Berücksichtigung der organischen Säuren - bestätigte den bevorzugten Abbau der Kohlenhydrate: Die Werte lagen bei allen Verweilzeiten zwischen 770 und 895 ml Gas/g abgebauter oTS (Tab. 15).

Abb. 22: Gasproduktion in Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit (Gelagerte Rindergülle)



In Abbildung 23 sind die Tagesgänge der Gasbildung bei einigen Retentionszeiten dargestellt. Die niedrigen Spitzen der Gasbildung unmittelbar nach Substratzugabe zeigten den geringen Anteil leichtabbaubarer Verbindungen in der gelagerten Rindergülle. Mit zunehmender Verweilzeit sanken die Gasbildungsraten; bei 37-tägiger Verweilzeit war am Sinken der Gasproduktion im Tagesverlauf ein Mangel an abbaubaren Verbindungen erkennbar.

Abb. 23:



c. CSB-, BSB₅- und CNP-Gehalte

Der CSB des Substrats wurde selbst bei langen Aufenthaltszeiten nur um maximal 21 % verringert, wohingegen der biologisch abbaubare Anteil bei langen Aufenthaltszeiten nahezu völlig eliminiert wurde. Wie Abbildung 24 und Tab. 16 zeigen, wurden CSB- und BSB₅ annähernd proportional zum Logarithmus der Aufenthaltszeit im Fermenter vermindert.

Stickstoff und Phosphat waren in ausreichender Menge im Substrat enthalten; sehr hohe Stickstoffgehalte führten zu einem niedrigen C/N-Verhältnis (siehe Tab. 16).

Tab. 16:

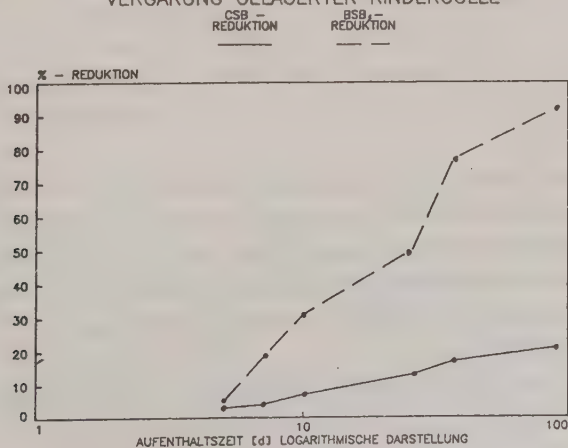
Vergärung von gelagerter Rindergülle
CSB-, BSB₅- und CNP-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

B _R (g oTS/l.d)		11,8	8,4	5,9	2,3	1,6	x)
R _T (d)		5	7	10	26	37	90
Temp. (°C)		35	35	35	35	35	35
Fermenterzulauf/ -ablauf	2 1)	A 2)	A	A	A	A	A
CSB (g O ₂ /l)	75,3	73,1	72,0	69,9	65,1	62,2	59,2
Abnahme (%)		3	4	7	13	17	21
BSB ₅ (g O ₂ /l)	17,3	16,5	14,2	12,0	8,6	4,0	1,3
Abnahme (%)		5	18	31	50	77	92
TOC (g C/l)	22,1	21,6	15,2	14,1	11,4	10,2	9,1
N _{Kj} (g N/l)	3,73	3,74	3,73	3,73	3,71	3,70	3,69
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	770	760	780	780	760	760	765
C/N-Verhältnis	6,0	5,8	4,4	3,8	3,1	2,8	2,5

x) Ausgärversuch

1) Zulauf 2) Ablauf

Abb. 24: VERMINDERUNG VON CSB UND BSB₅ BEI DER
VERGÄRUNG GELAGERTER RINDERGÜLLE



d. Organische Säuren, NH_4^+ - Gehalte und pH-Werte

Tab. 17:

Vergärung von gelagerter Rindergülle
Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte der Fermenterzulaufe und
-abläufe

B_R (g oTS/l·d)		11,8	8,4	5,9	2,3	1,6	x_j
R_T (d)		5	7	10	26	37	90
Temp. (°C)		35	35	35	35	35	35
Fermenterzulauf/ -ablauf	2 1)	A 2)	A	A	A	A	A
org. Säuren (mmol/l)	103	95	77	68	22	3,5	3,0
Milchsäure (mmol/l)	0,3	0,15	0	0	0	0	0
NH_4^+ (mmol/l)	145	168	169	176	185	189	202
NH_3 (% von NH_4^+)	1,8	4,3	8,25	7,75	8,25	10,15	6,65
pH	7,2	7,6	7,9	7,9	7,9	8,0	7,8

x) Ausgärversuch

1) Zulauf 2) Ablauf

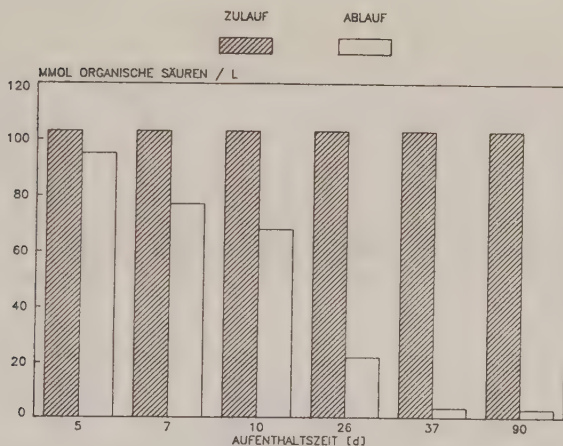
Gelagerte Rindergülle wies einen Gehalt von 103 mmol wasserdampfgefährlicher organischer Säuren im Liter auf. Die hohen Säuregehalte wiesen- ebenso wie die niedrigen Milchsäuregehalte - auf einen teilweisen Abbau der organischen Substanz während der Lagerung hin (Tab. 17 und Abb. 25).

Hohe Säuregehalte wirkten bei 5-tägiger Aufenthaltszeit hemmend auf die Gasbildung; hier war der Säuregehalt im Fermenter mit 95 mmol/l nur wenig unter der Zulaufkonzentration. Mit zunehmender Verweilzeit im Fermenter verringerten sich die Säuregehalte bis auf 3 mmol/l (37 Tage).

Im Zulauf wie im Ablauf der Fermenter war das Verhältnis

Acetat zu Propionat etwa 2:1,3. Andere wasserdampf-flüchtige Säuren waren mengenmäßig nicht von Bedeutung.

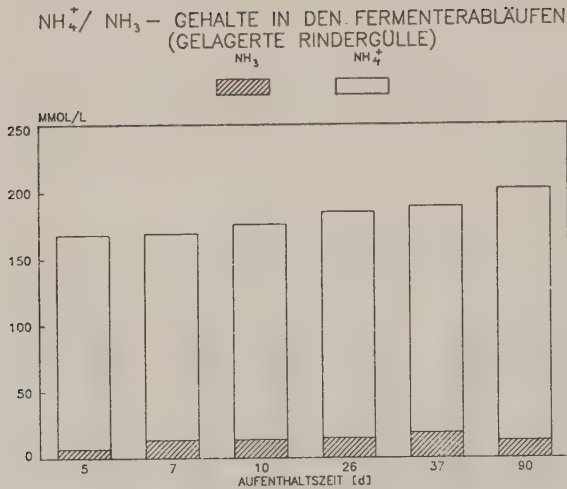
Abb. 25: Wasserdampf-flüchtige organische Säuren in den Fermenterzu- und Abläufen (Gelagerte Rinder-gülle)



Als Antagonist für organische Säuren wirkte das in hohen Konzentrationen vorliegende Ammonium. Der pH der Fermentation fiel dadurch nie unter 7,6, so daß die Toxizität der freien Säuren, deren Gehalt mit sinkenden pH-Werten zunimmt, nicht zur Entfaltung kam.

Da bei 37-tägiger Aufenthaltszeit im Fermenter organische Säuren nahezu völlig abgebaut waren, stieg infolge hoher NH_4^+ -Konzentration der pH bis 8,0 an. Daraus resultierte eine Konzentration an freiem Ammoniak von 19 mmol/l, die jedoch nicht zu einer Hemmung der Gasproduktion des Fermenters führte (Abb. 26).

Abb. 26:



e. Entwässerungsverhalten

Gelagerte Rindergülle wies, wie Tabelle 18 zeigt, sehr schlechtes Entwässerungsverhalten auf. Der CST erwies sich weder für Zulauf- noch Ablaufproben als geeignetes Meßverfahren: Die Versuche wurden jeweils nach 6 Stunden abgebrochen.

Tab. 18:

Vergärung von gelagerter Rindergülle
Entwässerungsverhalten der Fermenterzulaufe und -abläufe

B_R (g oTS/l.d)		11,8	8,4	5,9	2,3	1,6	x)
R_T (d)		5	7	10	26	37	90
Temp. (°C)		35	35	35	35	35	35
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾	A ²⁾	A	A	A	A	A
CST-Wert (s)	>20000	>20000	>20000	>20000	>20000	>20000	>20000
Absetzprobe 24 h (ml Überstand/l)	0	0	0	280	300	.	.
Faltenfilter (ml Filtrat/l nach 180 Minuten)	72	55	75	80	90	98	97

x) Ausgärversuch

1) Zulauf 2) Ablauf

Absetzproben führten bei 5- und 7-tägiger Verweilzeit zu keinem auswertbaren Ergebnis; bei längeren Verweilzeiten war eine Verbesserung der Absetzbarkeit zu beobachten. Eine klare Tendenz ließ die Faltenfilterprobe erkennen:

Mit steigender Aufenthaltszeit im Fermenter war eine Zunahme des Filtratwassers aus der Probe gegeben, wobei jedoch selbst bei 90-tägiger Verweilzeit im Fermenter die gemessene Filtratwassermenge die des Zulaufes nur wenig übertraf.

f. Methanogene Organismen

Mit steigender Aufenthaltszeit im Fermenter nahm die Zahl methanogener Organismen zu.

In Tabelle 19 ist die Häufigkeitsverteilung methanogener Organismen bei verschiedenen Aufenthaltszeiten im Fermenter dargestellt.

Tab. 19: Methanogene Organismen bei der Vergärung gelagerter Rindergülle

R _T (d)	5	7	10	26	37
Sarcinen	+	+	+	+	+++
Stäbchen	0	+	++	++	++
Coccoide	++	+	+	++	++
Spirillen	-	-	+	+	+

5. Vergleichende Betrachtung der Vergärung frischer und gelagerter Rindergülle

Frische wie gelagerte Rindergülle wiesen - bedingt durch geringe Anteile leichtabbaubarer Verbindungen und hohe Celluloseanteile - niedrige Abbauraten der organischen Substanz auf. In ihrem Gesamtverhalten waren beide Substrate sehr ähnlich; sie werden daher im folgenden gemeinsam besprochen.

Auch bei langen Aufenthaltszeiten im Fermenter (37 Tage) wurden nicht mehr als 30 % (frische Rindergülle) bzw. 33 % (gelagerte Gülle) abgebaut.

Entsprechend verhielten sich CSB, TOC und BSB₅, wobei letzterer jedoch - bei langen Retentionszeiten - deutlich vermindert werden konnte.

Bei 5-tägiger Verweilzeit war bei frischer wie gelagerter Rindergülle praktisch kein Fettabbau gegeben. Dies entspricht Beobachtungen von Heukelekian und Mueller (1958), wonach bei überwiegender Säureproduktion kein Abbau langkettiger Fettsäuren erfolgt. Mit steigenden Verweilzeiten wurden Fette in zunehmendem Maße abgebaut; bei langen Verweilzeiten lag der prozentuale Fettabbau über dem anderer Inhaltsstoffe. Der maximal erzielbare Fettabbau war - bei gelagerter Rindergülle - 50 %.

Der Abbau von Proteinen nahm bei frischer wie gelagerter Rindergülle mit steigenden Aufenthaltszeiten zu, wobei Abbauraten von 46 % (frische Gülle) bzw. 49 % (gelagerte Gülle) zu erzielen waren. Der Abbau von Kohlenhydraten wies prozentual niedrigere Raten auf; mengenmäßig steuerten die Kohlenhydrate jedoch den höchsten Anteil an abgebauter Substanz bei.

Frische Rindergülle enthielt flüchtige Säuren in einer Konzentration von 61 mmol/l. In den ersten Tagen der Fermentation kam es zu einer Anreicherung organischer Säuren; bei 5-tägiger Verweilzeit im Fermenter stellte sich ein Niveau von 95 mmol organische Säure/l ein.

Leichtabbaubare organische Anteile gelagerter Rindergülle waren bereits teilweise zu Säure umgesetzt. Die Säurekonzentration im Zulauf war deutlich höher (103 mmol/l) als bei frischer Rindergülle. Anders als bei frischer Rindergülle erfolgte keine Säure-Anreicherung in den ersten Tagen der Fermentation: selbst bei 5-tägiger Verweilzeit war ein Sinken der Säurekonzentration erkennbar.

Mit steigenden Verweilzeiten sank bei frischer wie gelagerter Gülle der Säurespiegel im Fermenter; wobei sich bei gelagerter Gülle - offenbar begünstigt durch die Vorvergärung - niedrigere Werte einpegelten.

Die hohen Säuregehalte bei 5- und 7-tägiger Verweilzeit sollten nach McCarty und McKinney (1961a, 1961b) eine Hemmung der Fermentation bewirken. Nur bei gelagerter Rindergülle war jedoch ein Rückgang der Gasproduktion bei 5-tägiger Verweilzeit erkennbar, ohne daß es zu einer

Übersäuerung des Fermenters kam. Da flüchtige Säuren nur in ihrer undissoziierten Form als toxisch angesehen werden, dürfte der Grund für die geringe Hemmwirkung der Säuren in den hohen pH-Werten liegen, die wiederum auf hohe Ammoniumgehalte in den Fermentern zurückzuführen waren.

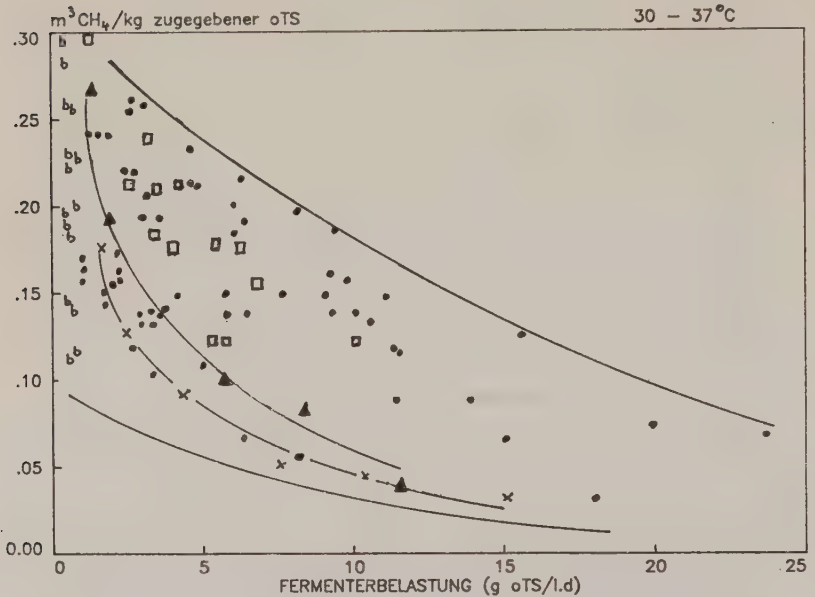
So berichten Sievers und Brune (1978) und Kroecker et al. (1979) über die Bedeutung des Ammoniums als Puffer bei der Güllevergärung. Niedrige C/N-Verhältnisse sind danach ein Hauptgrund für stabile Güllefermentationen, da gebildetes Ammonium die Bicarbonat-Pufferkapazität erhöht und den pH anhebt. Ammonium ist nach McCarty (1964) und Hobson und Shaw (1976) ebenfalls ein stark toxisches Agens, sowohl als Kation (toxische Wirkung ab $165 \text{ mmol NH}_4^+/l$) wie als freier Ammoniak (toxische Wirkung ab $9 \text{ mmol NH}_4^+/l$). Bei frischer wie gelagerter Rindergülle wurden diese Werte selbst bei 5-tägiger Verweilzeit erreicht bzw. überschritten; mit längeren Verweilzeiten wurden in den Fermentern NH_4^+ -Gehalte bis 252 mmol/l erreicht, ohne daß Hemmwirkungen erkennbar waren. Die Diskrepanz ließe sich durch hohe Ca-Gehalte in der Rindergülle erklären, hervorgerufen durch hartes Wasser im Münchner Raum und Verwendung von Kalk zur Stalldesinfektion. Nach McCarty und McKinney (1961a, 1961b) wirkt Calcium als Antagonist von Ammonium und verringert dessen Toxizität. Neuere Untersuchungen sprechen auch dafür, daß Ammonium wesentlich geringere Toxizität aufweist und Fermentationen mit NH_4^+ -Konzentrationen möglich sind, die weit über denen von McCarty (1964) und Hobson und Shaw (1976) angegebenen Werten liegen. Als Gründe hierfür werden Adaptationsvorgänge (Melbinger und Donnellon 1971, Lapp et al. 1975, van Velsen 1979) und Einflüsse antagonistischer Kationen (Parkin et al. 1983) bzw. Kombinationen beider Wirkungen genannt. Nach diesen Untersuchungen bewirken selbst Konzentrationen von $280 \text{ mmol NH}_4^+/l$ (van Velsen 1979) und darüber (Parkin et al. 1983) nur eine anfängliche Verzögerung des Abbauprozesses und eine Verlangsamung des Propionsäureabbaus.

Nach neueren Untersuchungen von Wiegant und Zeeman (1983) wirkt NH_4^+ in höheren Konzentrationen hemmend auf das Wachstum H_2 -verbrauchender methanogener Organismen, nicht jedoch auf das Wachstum Acetat-verwertender methanogener Organismen, wodurch sich die Zunahme von Methanosarcinen in den Gäransätzen gelagerter und frischer Rindergülle erklären ließe, die hohe NH_4^+ -Konzentrationen aufweisen. Weder bei der Vergärung frischer noch gelagerter Rindergülle waren befriedigende Abbauwerte von CSB und organischer Trockensubstanz bei kurzen Verweilzeiten (5 bzw. 7 Tage) zu erzielen; mit zunehmenden Verweilzeiten stiegen Abbauraten und Methanausbeuten an, und selbst bei langen Verweilzeiten (37 Tage) wurden im Gegensatz zu anderen Substraten (z.B. Klärschlamm) noch deutliche Steigerungen erzielt.

Eine Grenze des Abbaus organischer Substanz war selbst bei 90-tägiger Aufenthaltszeit (gelagerte Gülle) nicht zu erkennen.

Eine Lagerung der Gülle vor der Vergärung führte zu höheren Abbaugraden der organischen Substanz; dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß schwerabbaubare Verbindungen während der Lagerung durch Mikroorganismen zu organischen Säuren umgesetzt wurden.

Abb. 27: Methanausbeuten in Abhängigkeit von der Fermenterbelastung bei der Vergärung von Rindergülle



- : Ergebnisse semikontinuierlich beschickter Laborfermenter
- b : Ergebnisse von batch-Versuchen (Laborfermenter)
- : Ergebnisse von Praxisanlagen
- x : Ergebnisse der Vergärung frischer Rindergülle (eigene Untersuchungen)
- ▲ : Ergebnisse der Vergärung gelagerter Rindergülle (eigene Untersuchungen)

In Abbildung 27 sind eigene Untersuchungen in Beziehung zu Ergebnissen anderer Autoren gesetzt. Die bei anderen Autoren erkennbare Tendenz der besseren Methanausbeuten bei niedrigen Fermenterbelastungen wird durch die eigenen Untersuchungen bestätigt.

Für die Praxis ist danach zu fordern, bei der ausschließlichen Vergärung von Rindergülle unter mesophilen Bedingungen lange Aufenthaltszeiten bzw. niedrige Fermenterbelastungen zu wählen; eine Lagerung der Gülle vor der Vergärung wirkt sich günstig auf den Abbau organischer Substanz und erzielbare Methanausbeuten aus.

C. Vergärung von Gras und Kraut

1. Ergebnisse aus der Literatur

Kraut- und Grasabfälle wurden bisher nur in wenigen Fällen zur Biogasgewinnung eingesetzt. Hohe Anteile organischer Inhaltsstoffe, besonders Kohlenhydrate, lassen diese Stoffe für eine Fermentation geeignet erscheinen. Ergebnisse der Vergärung von Substraten mit hohem Kohlenhydratanteil sind in Tabelle 20 aufgeführt.

In Tabelle 20 wurden Substrate aufgenommen, die in ihrer Zusammensetzung (insbesondere ihres Kohlenhydratgehaltes) den Substraten Kraut und Gras ähneln.

Die Ergebnisse stammen überwiegend aus batch-Versuchen, wobei meist kurze Aufenthaltszeiten gewählt wurden. Die Mehrzahl der Autoren berichtet über Probleme infolge Absinkens des pH-Wertes im Verlauf der Fermentation. Reinhold und Noak (1956) brachen die Versuche bei beginnender Versäuerung des Fermenters ab und legten die bis zu diesem Zeitpunkt ermittelten Gasproduktionsraten ihrer Auswertung zugrunde, was die hohen Gasausbeuten erklären dürfte. Bei Versuchen von Schuchardt (1981) waren die Fermentationsansätze nach 22 Tagen übersäuert. Badger (1979) erzielte stabile Fermentationen durch Zugaben von Ca(OH)_2 , Roy et al. (1983) und Clausen (1977) durch Zusatz von NaOH, wobei letzterer vor allem Probleme bei der Einarbeitung von Fermentern kohlenhydratreicher Produkte sah (Clausen et al. 1981).

Läßt man die Versuche von Reinhold und Noak außer acht, so wurden bei mesophiler Fermentation von Gras und anderen kohlenhydratreichen Grünmassen Methanausbeuten von 0,13 bis $0,37 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg}$ zugegebener organischer Trockensubstanz ermittelt, wobei die Ergebnisse überwiegend im Bereich von $0,15\text{-}0,25 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_{\text{Zugabe}}$ liegen.

Tab. 20: Bisherige Ergebnisse der Vergärung von Gras.
Kraut und anderen Grünmassen

utor	Substrat	Reaktor- volumen	oTS (%)	R _T (d)	B _R (g oTS/l·d)	Temperatur (°C)	m ³ CH ₄ /kg oTS _Z
einhold und oak (1956)	Gras	1 l	15,3	20	batch	35	0,43
		1 l	12,1	40	batch	35	0,44
ane (1979)	Frucht- und Ge- müseabfälle	Labor	4,0	25	~ 1,6	37	0,24
andler et al. (1980)	Maisblätter	0,8 l	2-6 TS	120	batch	35	0,255
	Wasserhyazinthe	0,8 l	2-6 TS	120	batch	35	0,20
chuchardt (1981)	Gras	3,75 l	0,24	22	batch	33	übersäuert
	Klee	3,75 l	0,26	22	batch	33	übersäuert
	Markstammkohl	3,75 l	0,16	22	batch	33	übersäuert
	Mais	3,75 l	0,17	22	batch	33	übersäuert
lausen et al. (1977)	Ernteabfälle	5 l	5-10 (TS)	20-40	1,25-5 (B _{TS})	35	0,375 (1 CH ₄ / g TS _{Abg.})
idger et al. (1979)	Gras	1 l	4,65	30	batch	37	0,27
	Gras (zerklei- nert)	1 l	4,65	18	batch	37	0,29
	Mais	1 l	4,75	33	batch	37	0,34
	Zuckerrübenblät- ter	1 l	3,85	21	batch	37	0,30
	Luzerne (zer- kleinert)	1 l	4,55	17	batch	37	0,25
	Grünkohl	1 l	4,45	36	batch	37	0,30
uchille al. (1983)	Wasserhyazinthe	6 l	4,1	30	1,4	37	0,215
			4,1	20	2,1	37	0,194
			4,1	15	2,7	37	0,171
			4,1	10	4,1	37	0,156
			4,1	7,5	5,5	37	0,146
			4,1	6	6,8	37	0,137
errier et al. (1983)	Gemüseabfälle	16 l	8,3	23	3,6	35	0,375
hen et al. (1983)	Zuckerrübenab- fälle	1 m ³	3,6 (TS)	9	b	35	0,28
y et al. (1983)	Bohnen, Karotten Rote Rüben	Labor	8	5,5	14,5	35	0,15
afford et al. (1982)	Futtergetreide (zerkleinert)	1 l	5,2	50	b	35	0,1

2. Eigene Untersuchungen

Für eigene Untersuchungen wurden Krautabfälle eines kraut-verarbeitenden Betriebes und Wiesenschnitte (1. und 2. Schnitt) verwendet. Die Substrate wurden mit Wasser ange-teigt, homogenisiert und bis zur Verwertung in 2 l Flaschen bei -20°C gelagert. Unmittelbar vor ihrer Verwendung wurden die Flaschen aufgetaut; bis zum völligen Verbrauch lagerten die Substrate dann maximal 5 Tage im Kühlschrank bei $+4^{\circ}\text{C}$.

Da bei diesen Proben im Verlauf der Lagerung im Kühlschrank ein Absinken des pH-Wertes bis 4,8 festzustellen war, wurde von frischen wie gelagerten Substraten Zucker- und Milchsäuregehalte bestimmt.

Tabelle 21 gibt die Ergebnisse wieder:

Tab. 21:

Einfluß der Lagerungsdauer^{x)} auf Zucker- und Milchsäuregehalte der Substrate Gras und Kraut
(Angaben in mg/l)

	Suc	Fruktane	Fru	Gal	Glc	Raff	Lactat	pH
Gras (frisch) ¹⁾	42	122,8	958,8	195,6	697,6	-	980	7,0
5 Tage	42	111,6	973,4	161,0	129,2	-	1980	6,3
10 Tage	42	121,2	847,2	85,2	118,2	-	2230	5,3
Gras (frisch) ²⁾	18,8	180,0	497,8	76,0	76,0	5,8	50	7,0
5 Tage	9,6	67,0	104,4	13,6	42	42	940	6,0
10 Tage	13,2	70,0	125,6	25,4	42	42	3300	5,0
Kraut (frisch)	43	-	2703,1	465,6	3499,1	-	400	7,0
5 Tage	43	-	2360,4	567,3	2136,1	-	4600	5,5
10 Tage	43	-	1574,1	450,3	1098,6	-	4890	4,8

^{x)}Lagerung bei $+4^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank ¹⁾Erster Schnitt (Mai) ²⁾Zweiter Schnitt (August)

Es zeigten sich deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der verschiedenen Grasschnitte: Im Frühjahr geschnittenes Gras wies höhere Gehalte an Glucose und Milchsäure auf, im Herbst geschnittenes Gras höhere Gehalte an Raffinose, Sucrose und Fruktanen.

Beim 1. Schnitt war vor allem die Glucose nach 5-tägiger Lagerung bei $+4^{\circ}\text{C}$ vermindert, der Milchsäuregehalt stieg um 100 % an. Beim 2. Schnitt waren alle Zucker bei 5-tägiger Lagerzeit deutlich vermindert, die Milchsäure stieg auf den 9-fachen Wert der frischen Probe an. Das überschüssige Lactat bei gelagertem 1. und 2. Grasschnitt dürfte aus dem Abbau höhermolekularer Fruktane und Stärke stammen.

Noch deutlichere Änderungen zeigten sich bei Kraut:

Fructose und Glucose wurden während der Lagerung um 20 bzw. 30 % abgebaut, der Milchsäuregehalt der Probe stieg auf mehr als das 11-fache an. Die hohen Lactatgehalte bei 5-tägiger Lagerung von Kraut waren durch zusätzlichen Abbau von Stärke bedingt. Trotz weiteren Abbaus von Fructose und Glucose bei längerer Lagerung stieg der Lactat-Gehalt nicht weiter an; vermutlich wurde bei 10-tägiger Lagerung des Krautes ein Teil des gebildeten Lactats zu Acetat umgesetzt. Das Absinken des pH-Wertes war bei allen Substraten im wesentlichen auf gebildete Milchsäure zurückzuführen.

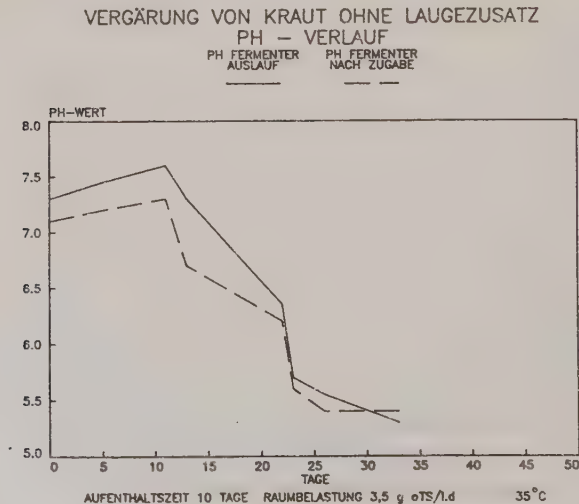
Für alle Substrate wurde eine 10-tägige Verweilzeit im Fermenter bei 35°C gewählt; für den zweiten Grasschnitt wurde in einem Versuchsansatz zusätzlich 7 Tage Verweilzeit gewählt. Vor Zugabe der Substrate Kraut bzw. Gras wurden die Fermenter mit Klärschlamm bei 35°C betrieben, wobei annähernd die Einstellung von steady-state-Bedingungen abgewartet wurde. Mit Beginn der Versuche wurde den Fermentern ausschließlich Gras bzw. Kraut zugesetzt. Im Verlauf der Gärungen wurde bei einigen Versuchsansätzen kontinuierlich Lauge dosiert, um ein Absinken des pH-Wertes zu verhindern. Bei Herbstgras wurde dazu NaOH, bei Kraut und Frühjahrsgras NaOH und NH_4OH eingesetzt. pH-Wert, organische Säuren und gebildete Gasmenge wurden täglich gemessen.

3. Gärungsverlauf

a. pH-Verlauf und Laugedosierung

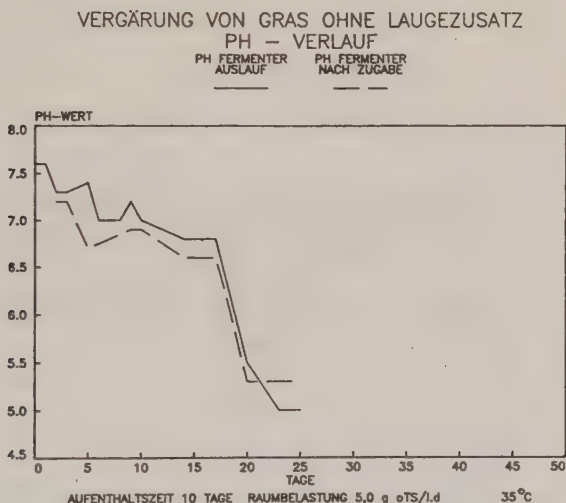
In Abbildung 28 ist die pH-Entwicklung bei der Vergärung von Kraut ohne Laugedosierung dargestellt. In den ersten Versuchstagen erfolgte unmittelbar nach Substratzugabe eine pH-Absenkung im Fermenter (um 0,2-0,3); im Verlauf eines Fütterungsintervalls stieg der pH wieder an und erreichte nach 24 Stunden wieder annähernd den ursprünglichen Wert. Ab dem 10. Tag nach Versuchsbeginn führte die Substratzugabe zum deutlichen Absinken des pH-Wertes und ein Anstieg zum Ende des Fütterungsintervalls hin trat nicht mehr ein; nach 22 Tagen sank der pH-Wert im Fermenter nach Substratzugabe unter 6,2 und der Fermenter versäuerte.

Abb. 28:



Eine ähnliche Entwicklung war bei Vergärung von Gras - am Beispiel des 1. Schnittes gezeigt (Abb. 29) - zu beobachten: Nach 17 Tagen unterschritt der pH-Wert die kritische Grenze von pH 6,2 und innerhalb von zwei weiteren Tagen versäuerte der Fermenter.

Abb. 29:



In weiteren Gäransätzen wurde durch tägliche Laugezugabe einer Versäuerung der Fermenter entgegengewirkt. In Abb. 30 und 31 ist der pH-Verlauf bei Vergärung von Kraut unter Zusatz von NaOH bzw. NH_4OH dargestellt. Vier Tage nach Beginn der Krautzugabe in den Fermenter wurde mit der Laugedosierung begonnen. Eine durchschnittliche Dosierung von $3,1 \text{ ml NaOH/l}_{\text{Fermenter}} \cdot \text{d}$ ($= 30 \text{ mmol OH}^-/\text{l} \cdot \text{d}$) war nötig, um den pH im Fermenter im Verlauf einer Fütterungsperiode nicht unter pH 6,5 absinken zu lassen; unmittelbar nach Laugezugabe wurden pH-Werte zwischen 7,5 und 7,8 gemessen.

Bei Zugabe von NH_4OH waren wesentlich geringere Lauge-
dosierungen nötig; tägliche Zugaben von 2,8 ml 25 % NH_4OH /
l Fermenter · d (= 10 mmol OH^- /l · d) führten zu pH-Werten von
6,6 bis 6,8 gegen Ende des Fütterungsintervalls. Unmittel-
bar nach Laugezugabe wurden im Fermenter pH-Werte von
7,5 bis 7,7 gemessen. Die notwendige geringere NH_4OH -
Dosierung dürfte auf die Pufferkapazität des NH_4^+ -Ions
(im Gegensatz zum Na^+ -Ion) zurückzuführen sein.

Abb. 30:

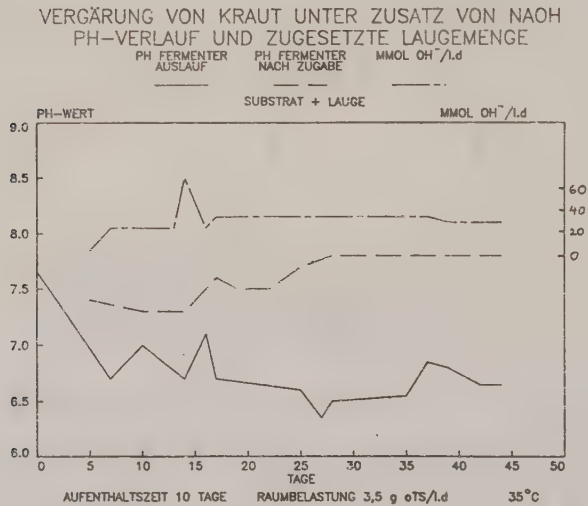
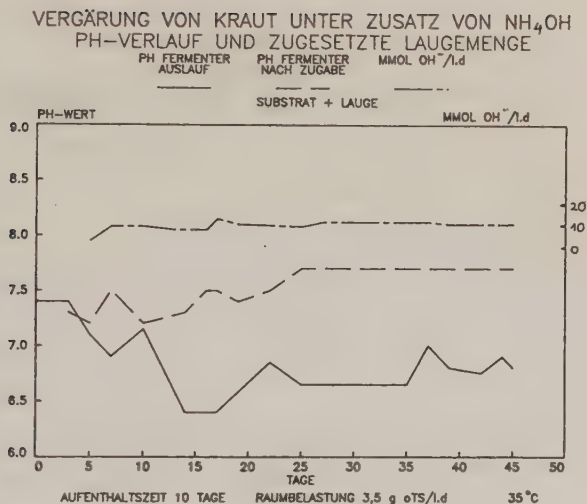


Abb. 31:



Die Vergärung von Gras unter Zusatz von Laugen ließ ebenfalls Unterschiede zwischen NaOH - und NH_4OH -Dosierung erkennen (Abb. 32 und 33): Bei Dosierung von NaOH waren, beginnend mit dem 8. Tag, tägliche Zugaben von durchschnittlich 0,7 ml 40 % $\text{NaOH}/\text{l}_{\text{Fermenter}}$ und Tag (= 11 mmol $\text{OH}^-/\text{l.d}$) zur Stabilisierung des pH erforderlich. Der pH im Fermenter sank - jeweils gegen Ende einer Fütterungsperiode gemessen - nur während der ersten 3 Wochen unter pH 7 ab und pegelte sich dann bei pH 7,3 ein. Bei Zugabe von NH_4OH sank der pH im Ablauf des Fermenters nie unter pH 7,0 ab; er pegelte sich im Verlauf der Vergärung ebenfalls bei pH 7,3 ein. Die nötige NH_4OH -Dosierung betrug 0,8 ml 25 % $\text{NH}_4\text{OH}/\text{l}_{\text{Fermenter}}$ und Tag (= 2,8 mmol $\text{OH}^-/\text{l.d}$) und betrug somit, wie bei Vergärung von Kraut, nur ein Drittel der NaOH -Dosierungsmenge.

Abb. 32:

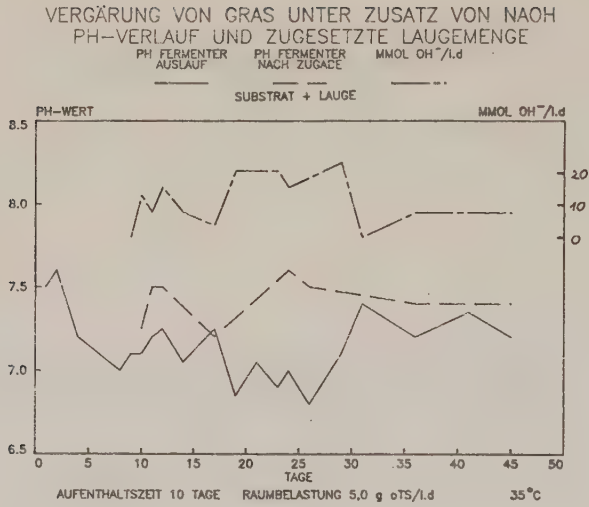
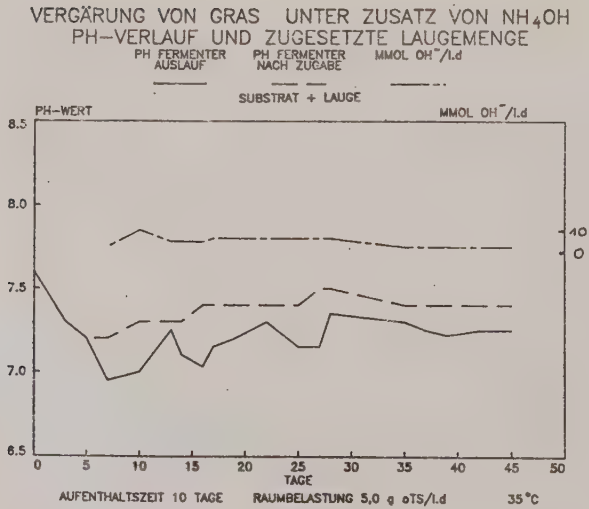


Abb. 33:



b. Wasserdampf-flüchtige Säuren und Milchsäure

Abb. 34:

GEHALT WASSERDAMPFFLÜCHTIGER ORGANISCHER
SÄUREN IN DEN FERMENTERABLAUFEN

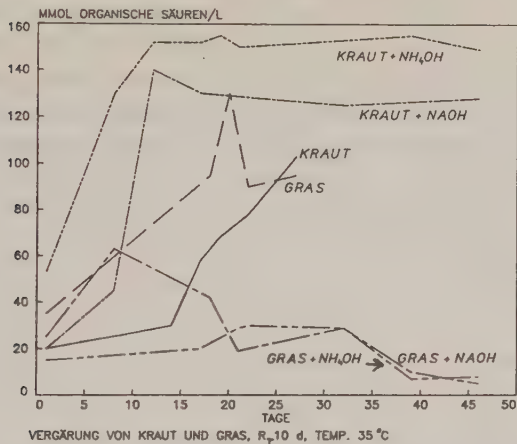


Abbildung 34 zeigt die Gehalte an wasserdampf-flüchtigen Säuren der verschiedenen Gäransätze im Versuchszeitraum. Vergärung von Kraut wie Gras ohne Laugedosierung führte innerhalb von 20 Tagen zur Anreicherung wasserdampf-flüchtiger Säuren. Infolge fehlender Pufferung übersäuerten diese Gäransätze. Bei Zugabe von NH₄OH bzw. NaOH wurden bei Vergärung von Kraut hohe Säureniveaus erreicht; infolge der pH-Stabilisierung durch die Laugen konnten stabile Fermentationen erzielt werden.

Bei Vergärung von Gras unter Laugezugabe kam es nicht zur Anreicherung wasserdampf-flüchtiger Säuren; anfänglich gebildete Säuren wurden abgebaut und das Säureniveau pegelte sich in den Fermentern bei ca. 10 mmol/l ein.

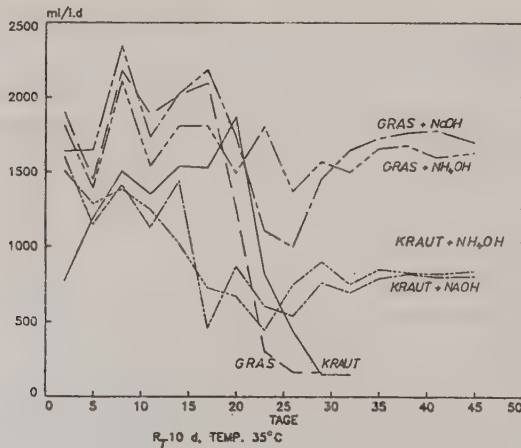
Nach dem 50. Tag wurde die Laugedosierung bei Grasfermentern eingestellt. Innerhalb weniger Tage (50.-55. Versuchstag) reicherten sich wasserdampfgefährliche Säuren an und die Fermentationsansätze versäuerten. Dabei zeigte sich also, daß auch nach langer Zeit keine Fermentationen ohne Laugedosierung möglich sind.

Im Substrat vorhandene bzw. im Fermenter gebildete Milchsäure wurde quantitativ abgebaut: Weder bei Gäransätzen von Kraut noch Gras wurden in den Fermenterabläufen Milchsäuregehalte von mehr als 1 mg/l gefunden; selbst bei Vor-Versäuerung der Gäransätze wurde die Milchsäure vollständig abgebaut.

c. Gasproduktion

Abb. 35:

GASPRODUKTION BEI DER VERGÄRUNG VON KRAUT UND GRAS MIT UND OHNE PH-REGULIERUNG



Bei Gäransätzen von Gras wurden anfangs Gasproduktionsraten von 1 500 bis 2 000 ml/l.d ermittelt (Abb. 35). Die täglichen Unterschiede beruhten im wesentlichen auf pH-Schwankungen im Fermenter. Nach 20 Tagen kam die Gasproduktion im Fermenter ohne Laugedosierung zum Erliegen. Bei Ansätzen mit Laugedosierung stellten sich ab dem 28. Tag eine gleichbleibende tägliche Gasproduktion von 1 600 - 1 700 ml/l ein, wobei die Wahl der Lauge keinen nennenswerten Einfluß auf die gebildete Gasmenge erkennen ließ. Auch bei der Fermentation von Kraut unter Laugezusatz stabilisierte sich die Gasbildung nach ca. 25 Tagen; unabhängig von der Wahl der Lauge wurden täglich ca. 800 ml Gas/l_{Fermenter} gebildet; ohne Laugedosierung kam die Gasproduktion infolge niederer pH-Werte und hoher Säuregehalte im Fermenter nach ca. 20 Tagen zum Erliegen.

4. Analysen der Gäransätze

Nach annäherndem Erreichen von steady-state-Bedingungen (47 Tage nach Versuchsbeginn) wurden die Fermenterzuläufe und -abläufe der mit Laugen stabilisierten Gäransätze analysiert. Übersäuerte Gäransätze (Gras und Kraut ohne Laugedosierung) wurden unmittelbar nach Zusammenbruch der Gasproduktion (25. bzw. 30. Versuchstag) untersucht.

a. Abbau von TS, oTS, Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten

In Tabelle 22 sind die Gehalte anorganischer und organischer Inhaltsstoffe sowie die Abbauraten bei verschiedenen Gäransätzen (mit und ohne Laugestabilisierung) angegeben. Der Abbau der organischen Trockensubstanz betrug bei Vergärung von Kraut lediglich 30 %, unabhängig davon, ob der Fermenter versäuerte oder stabile Fermentationen durch

Laugezugabe erzielt wurden (siehe auch Abb. 36).

Tab. 22:

Vergärung von Kraut, Frühjahrsgras und Herbstgras unter pH-Stabilisierung der Fermenter mit Laugen
Anorganische und organische Summenparameter der Fermenterzulaufe und-abläufe

Substrat	Kraut				Frühjahrsgras				Herbstgras				
									a)		b)		
Fermenterzulauf/ -ablauf	24)	1) A	2) A	3) A	Z	1) A	2) A	3) A	Z	1) A	2) A	1) A	2) A
TS-Gehalt (g/l)	39,9	29,5	30,0	29,1	59,3	38,1	36,4	39,4	28,9	19,0	18,0	20,0	18,5
Abbau (%)		26	25	27		36	39	34		34	38	31	36
oTS-Gehalt (g/l)	34,5	24,1	24,6	23,7	50,2	29,1	27,5	28,9	25,7	15,0	13,8	16,5	15,5
Abbau (%)		30	29	31		42	45	42		42	46	36	40
Fett-Gehalt (g/l)	1,5	1,45	1,4	1,3	2,2	2,0	1,9	1,9	2,2	1,9	1,4	2,0	1,5
Abbau (%)		3	7	13		9	14	14		14	36	9	32
Protein-Gehalt (g/l)	6,2	5,7	3,4	3,4	6,6	6,5	6,5	6,5	5,1	4,4	4,1	4,5	4,2
Abbau (%)		8	45	45		2	2	2		14	20	12	18
Kohlenhydrat-Gehalt (g/l)	26,8	17,0	19,8	19,0	41,4	20,6	19,1	20,5	18,4	8,7	8,3	10,0	9,8
Abbau (%)		37	26	29		50	54	50		53	55	46	47

1) Kontrollversuch ohne Laugezusatz

2) pH-Stabilisierung mit NaOH

3) pH-Stabilisierung mit NH₃

Kraut: B_R : 3,5 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35° C

Frühjahrsgras: B_R : 5,0 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35° C

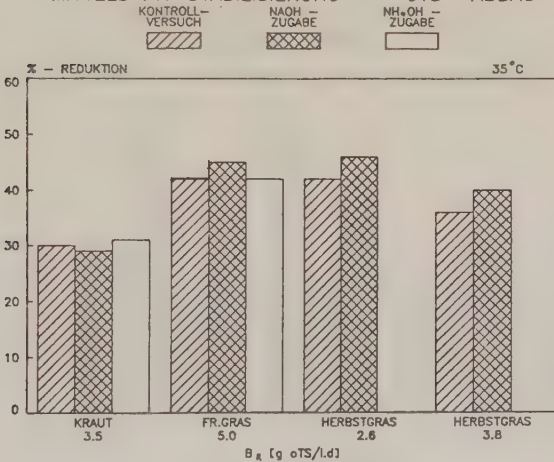
Herbstgras: a) B_R : 2,6 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35° C

b) B_R : 3,8 g oTS/l.d; R_T : 7 Tage; Temp.: 35° C

4) Z: Zulauf A: Ablauf

Abb. 36:

VERGÄRUNG VON KRAUT, FRÜHJAHRSGRAS UND HERBSTGRAS
MITTELS PH-STABILISIERUNG — oTS — ABBAU



Die Vergärung von 1. und 2. Grasschnitt brachte bei 10-tägiger Verweilzeit im Fermenter Abbauraten der organischen Substanz von 42-46 %, wobei diese Abbauraten auch im versäuerten Fermenter erzielt wurden (Abb. 36). Bei 7-tägiger Verweilzeit (2. Grasschnitt) wurden niedrigere Abbauraten ermittelt (36-40 % Abbau).

Bei der Vergärung von Kraut waren niedrige Fettabbauraten festzustellen, vermutlich bedingt durch Hemmung des Abbaus infolge hoher Säuregehalte in den Gäransätzen (Abb. 37).

Abb. 37:

VERGÄRUNG VON KRAUT, FRÜHJAHRSGRAS UND HERBSTGRAS
MITTELS PH-STABILISIERUNG - FETT-ABBAU

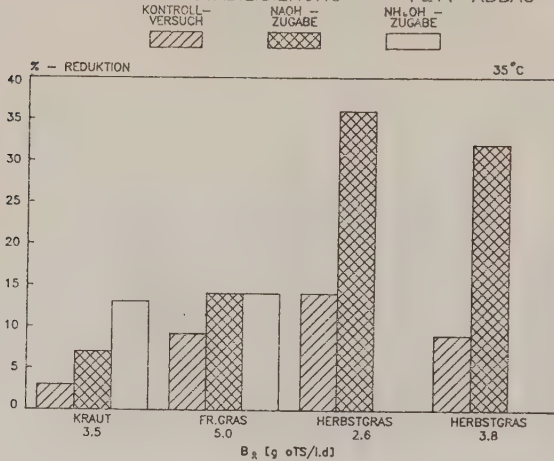
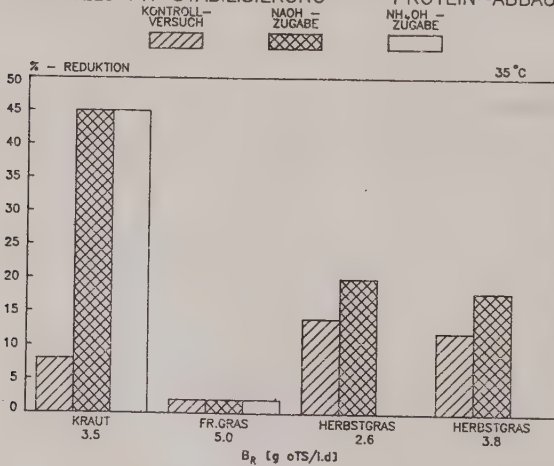


Abb. 38:

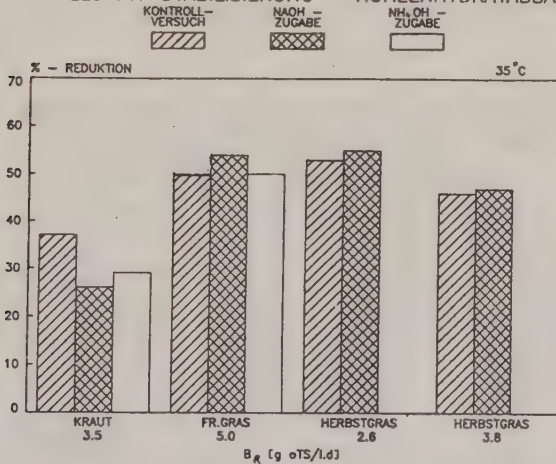
VERGÄRUNG VON KRAUT, FRÜHJAHRSGRAS UND HERBSTGRAS
MITTELS PH-STABILISIERUNG - PROTEIN-ABBAU



Im nichtstabilisierten Krautfermenter war auch der Proteinabbau deutlich gehemmt. Während hier nur 8 % der Proteine abgebaut waren, wurden bei stabilen Fermentationen mit Laugezusatz 45 % der Proteine abgebaut (Abb. 38). Der Kohlenhydratabbau war höher im nichtstabilisierten Fermenter: 37 % der Kohlenhydrate wurden abgebaut, im Gegensatz zu 26-29 % bei stabilen Fermentationen unter Laugezusatz (Abb. 39).

Abb. 39:

VERGÄRUNG VON KRAUT, FRÜHJAHRSGRAS UND HERBSTGRAS
MITTELS PH-STABILISIERUNG - KOHLENHYDRATABBAU



Wie bei Kraut war auch bei nichtstabilisierten Gäransätzen vom 1. und 2. Grasschnitt der Fettabbau gehemmt (Abb. 37). Bei laugestabilisierten Gäransätzen wurden deutlich mehr Fette abgebaut (14 % beim 1. Grasschnitt und 36 % beim 2. Grasschnitt), wobei mengenmäßig bei beiden Gäransätzen der Fettumsatz gering war (0,3 g/l bzw. 0,8 g/l).

Der Proteinanteil an der organischen Trockensubstanz war bei Herbstgras doppelt so hoch (20 %) wie bei Frühljahrsgras und einem anaeroben Abbau leichter zugänglich: 20 % der Proteine wurden vom 2. Grasschnitt abgebaut, beim 1. Grasschnitt war praktisch kein Abbau meßbar. Kohlenhydrate wurden bei beiden Grasschnitten zu annähernd gleichen Teilen abgebaut (50 %). Der Abbau von Fetten, Proteinen und Kohlenhydraten war bei kürzerer Verweilzeit im Fermenter (Herbstgras, 7 Tage) geringer als bei 10-tägiger Verweilzeit (Abb. 38 und 39).

b. Abbau von CSB und BSB₅; CNP-Gehalte

Tab. 23: Vergärung von Kraut, Frühljahrs- und Herbstgras unter pH-Stabilisierung der Fermenter mit Laugen, CSB-, BSB₅- und CNP-Gehalte der Fermenterzulaufe und -abläufe

Substrat	Kraut				Frühljahrsgras				Herbstgras					
									a)			b)		
Fermenterzulauf/-ablauf	Z ⁴⁾	1)	2)	3)	Z	1)	2)	3)	Z	1)	2)	1)		
CSB (g O ₂ /l)	50,2	44,0	44,0	42,0	47,3	41,2	34,6	37,0	29,9	23,5	22,1	27,0		
Abnahme (%)		12	12	16		13	27	22		21	26	10		
BSB ₅ (g O ₂ /l)	22,0	15,2	15,1	12,3	13,7	12,2	5,2	8,0	11,5	6,4	3,2	9,9		
Abnahme (%)		31	31	44		35	72	67		44	72	14		
TOC (g C/l)	18,8	15,8	15,1	12,3	17,5	13,5	5,8	6,9	12,7	7,0	6,5	9,1		
N _{kj} (g N/l)	1,52	1,52	1,52	5,22	1,36	1,36	1,36	2,62	1,1	1,1	1,1	1,1		
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	350	340	330	340	290	290	270	280	135	135	135	135		
C/N-Verhältnis	12,4	10,0	9,9	(2,4)	12,5	9,6	4,1	(2,7)	11,7	6,4	6,0	8,8		

1) Kontrollversuch ohne Laugesatz 2) pH-Stabilisierung mit NaOH 3) pH-Stabilisierung mit

4) Z: Zulauf A: Ablauf

Kraut: B_R : 3,5 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35° C

Frühljahrsgras: B_R : 5,0 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35° C

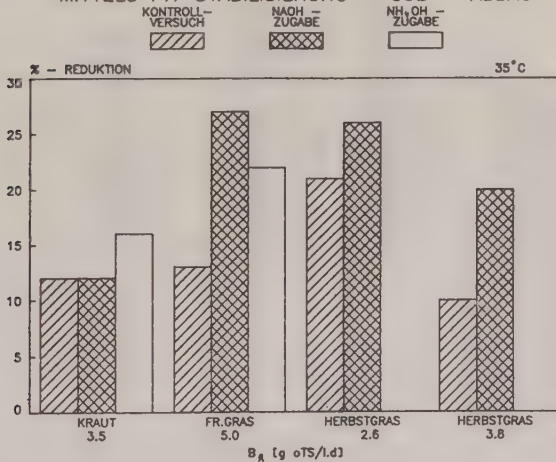
Herbstgras: a) B_R : 2,6 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35° C

b) B_R : 3,8 g oTS/l.d; R_T : 7 Tage; Temp.: 35° C

Wie Tabelle 23 zeigt, war das Nährstoffverhältnis bei Kraut und Gras ausgewogen, es herrschte kein Mangel an Stickstoff oder Phosphat. Das C/N-Verhältnis war hoch, lag aber unter dem Bereich, der als kritisch für eine erfolgreiche Fermentation angesehen wird (C/N-Verhältnis von 16-30 und darüber), so daß eine Stickstoffzugabe zum Substrat nicht erforderlich schien. In den Fällen, in denen eine Stickstoffzugabe in die Fermenter erfolgte (bei Dosierung von NH_4OH), war der Abbaugrad der organischen Substanz nicht höher als in Vergleichsfermentern ohne NH_4^+ -Zugabe.

Abb. 40:

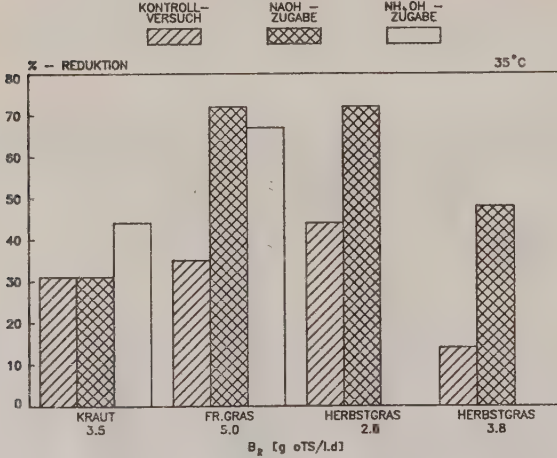
VERGÄRUNG VON KRAUT, FRÜHJAHRSGRAS UND HERBSTGRAS
MITTELS PH-STABILISIERUNG - CSB - ABBAU



Bei Vergärung von 1. wie 2. Grasschnitt wurden bei 10-tägiger Aufenthaltszeit eine Verminderung um 26-27 % und eine BSB_5 -Verminderung um 72 % erzielt; bei 7-tägiger Verweilzeit (2. Grasschnitt) waren niedrigere Abbauraten zu beobachten (Abb. 40 und 41).

Abb. 41:

VERGÄRUNG VON KRAUT, FRÜHJAHRSGRÄS UND HERBSTGRÄS
MITTELS PH-STABILISIERUNG - BSB_5 - ABBAU



c. Gasausbeuten

Tab. 24: Gasausbeuten bei der Vergärung von Kraut,
Frühjahrs- und Herbstgras unter pH-Stabili-
sierung mit Laugen

Kraut	Kraut			Frühjahrsgras			Herbstgras			
	1)	2)	3)	1)	2)	3)	a)		b)	
							1)	2)	1)	2)
Produktion (g/l.p)	über-	805	830	über-	1740	1630	über-	940	über-	1190
	säuert			säuert			säuert		säuert	
as/g oTS _Z 4)	-	235	240	-	345	325	-	365	-	310
as/g oTS _A 5)	-	815	770	-	765	765	-	780	-	780
angehalt (%)	-	53	53	-	54	55	-	53	-	51
H ₄ /kg oTS _Z	-	0,12	0,13	-	0,19	0,18	-	0,19	-	0,16

Kontrollversuch ohne Laugezusatz 2) pH-Stabilisierung mit NaOH 3) pH-Stabilisierung mit NH₄OH
 gegebener organischer Anteil (organische Trockensubstanz)
 gebauter organischer Anteil

Kraut: B_R : 3,5 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35° C

Frühjahrsgras: B_R : 5,0 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35°C

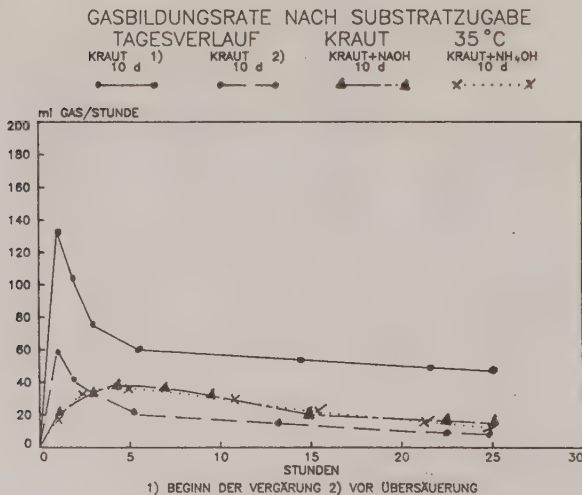
Herbstgras: a) B_R : 2,6 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35°C

b) B_R : 3,8 g oTS/l.d; R_T : 7 Tage; Temp.: 35°C

4) Z: Zulauf A: Ablauf

In Tabelle 24 sind die Gasausbeuten der mit Lauge stabilisierten Gäransätze von Kraut und Gras angegeben. Die Vergärung von Kraut ergab tägliche Gasproduktionsraten von 800 - 830 ml/l·d. Die Art der Laugedosierung hatte keinen Einfluß auf die Gasproduktion. Die Gasausbeuten - bezogen auf den organischen Trockensubstanzabbau - spiegeln den überwiegenden Kohlenhydratabbau von Kraut wieder. Gleiches zeigt sich beim 1. und 2. Grasschnitt. Die Gasausbeuten waren bei beiden Grasschnitten wesentlich höher als bei der Vergärung von Kraut. 1. und 2. Grasschnitt unterschieden sich hinsichtlich Methangehalt des Gases und Gasausbeuten nicht. Lediglich bei Reduzierung der Haltezeit im Fermenter (2. Grasschnitt) wurden niedrigere Gas- und Methanausbeuten erzielt.

Abb. 42:



In Abbildung 42 sind die stündlichen Gasproduktionsraten der Krautgäransätze während eines Fütterungsintervalls

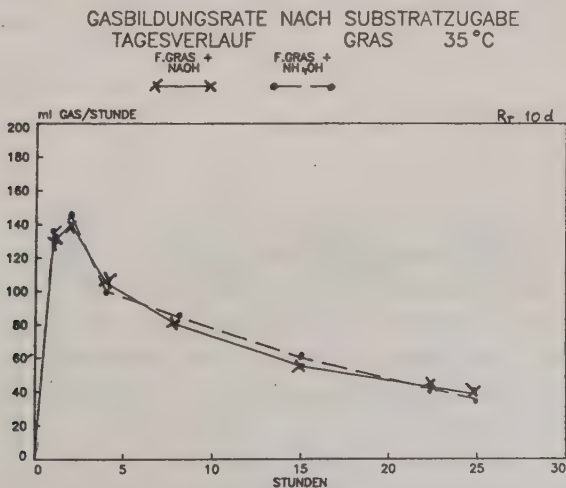
dargestellt. Wenige Tage nach Beginn der Versuche wurde ein erster Tagesgang der Gasbildung bestimmt: Unmittelbar nach Substratzugabe war ein deutliches Maximum der Gasproduktion zu erkennen. Im Verlauf des Tages fand eine gleichmäßige Gasproduktion auf niedrigerem Niveau statt. Die Gasproduktionsrate desselben Fermenters ist wenige Tage vor seiner Übersäuerung dargestellt: Der Kurvenverlauf ist ähnlich, doch ist eine deutliche Verminderung der Gasproduktion erkennbar.

Niedrigere Gasproduktionsraten ohne deutliche Maxima nach Substratzugabe zeigten sich bei laugestabilisierten Krautgäransätzen, wobei die Kurvenverläufe für bei NH_4OH - und NaOH -Zugabe identisch waren; die Säuregehalte in den Gäransätzen bewirkte offensichtlich eine teilweise Hemmung der Gasbildung.

Anders stellen sich die Tagesgänge der Gasproduktion bei laugestabilisierten Gäransätzen mit Gras dar: Neu zugefügtes Substrat führte zu unmittelbarem Anstieg der Gasproduktion und gegen Ende des Fütterungsintervalls führte ein Mangel an leicht abbaubarer Substanz zum Absinken der Gasbildung (Abb. 43).

Die Kurvenverläufe der Gasbildung waren bei NH_4OH - und NaOH -Zugabe praktisch identisch.

Abb. 43:



d. Organische Säuren; NH_4^+ -Gehalte und pH-Werte

Tab. 25:

Vergärung von Kraut, Frühlings- und Herbstgras unter pH-Stabilisierung der Fermenter mit Laugen
Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte der Fermenterzulaufe und-abläufe

Substrat	Kraut				Frühjahrsgras				Herbstgras						
		1)	2)	3)		1)	2)	3)		a)	1)	2)	b)	1)	2)
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ⁴⁾	A	A	A	Z	A	A	A	Z	A	A	A	A	A	A
Organische Säuren (mmol/l)	15	108	128	150	7	92	10	8	3,3	78	7	80	17		
Milchsäure (mmol/l)	30,0	0,06	0,06	0,06	22,2	1,1	0,5	0,2	24,4	0,7	0,2	0,8	0,2		
NH ₄ ⁺ (mmol/l)	38	44	77	303	21	23	22	113	20	28	31	26	31		
NH ₃ (% von NH ₄ ⁺)	0	0	0,5	0,6	0,2	0	2,2	1,8	0	0,1	1,8	0	1,0		
pH	5,3	5,3	6,65	6,75	6,25	5,0	7,3	7,2	5,3	5,8	7,0	5,3	7,2		

1) Kontrollversuch ohne Lauge

2) pH-Stabilisierung mit NaOH

3) pH-Stabilisierung mit NH_4OH

Kraut: B_R : 3,5 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35° C

Frühlingsgras: B_R : 5,0 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35° C

Herbstgras: a) B_R : 2,6 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35° C

b) B_R : 3,8 g oTS/l.d; R_T : 7 Tage; Temp.: 35° C

4) Z: Zulauf A: Ablauf

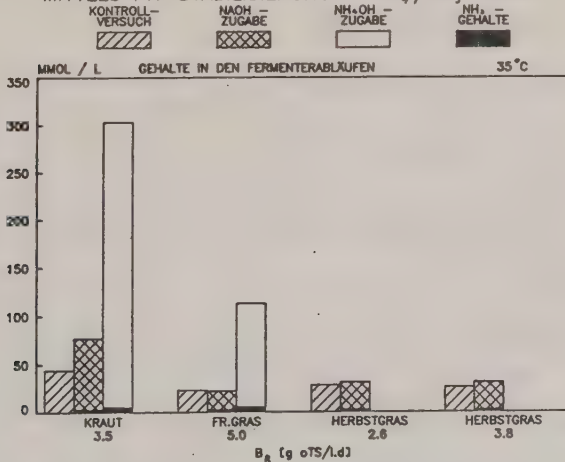
Wie Tabelle 25 zeigt, reicherten sich in nicht laugestabilisierten Fermentern wasserdampfllüchtige organische Säuren an, wobei Säuregehalte von 78 mmol/l (2. Grasschnitt) bis 108 mmol/l (Kraut) bei Übersäuerung der Fermenter gemessen wurden. Bei Lauge-stabilisierter Fermentation von Kraut wurden hohe Säureniveaus erreicht. Dennoch waren stabile

Fermentationen bei pH-Werten von 6,65 bzw. 6,75 möglich. Beim 1. und 2. Grasschnitt führte Lagedosierung zu stabilen Fermentationen bei pH-Werten über pH 7, wobei sich Säureniveaus von 8-18 mmol/l einstellten.

In Lauge-stabilisierten Krautfermentern betrug das Verhältnis Acetat zu Propionat ca. 6,5 zu 1. Im nichtstabilisierten Fermenter wurden nach dem Zusammenbruch der Gasproduktion höhere Propionsäuregehalte gemessen; das Verhältnis Acetat zu Propionat war hier etwa 2:1. Eine Anreicherung des Propionats war auch während der Versäuerung von Grasfermentern festzustellen: Bei Versäuerung betrug das Verhältnis Acetat zu Propionat etwa 1,5:1, während in Lauge-stabilisierten Gäransätzen das Verhältnis Acetat zu Propionat etwa 3:1 betrug.

Die in den Substraten in reichlichem Maße vorhandene Milchsäure wurde in allen Fermentationsansätzen vollständig abgebaut (Tab. 25).

Abb. 44: VERGÄRUNG VON KRAUT, FRÜHJAHRSGRAS UND HERBSTGRAS MITTELS PH-STABILISIERUNG - $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -GEHALTE



Infolge niedriger Proteinabbauraten wurden bei Gäransätzen von Kraut wie Gras nur geringe Zunahmen von NH_4^+ in den Fermentern gemessen. Eine Ausnahme bildeten Gäransätze, die mit NH_4OH stabilisiert wurden; hier wurden NH_4^+ -Gehalte von 113 mmol/l (Gras) bzw. 303 mmol/l (Kraut) erreicht. Bedingt durch niedrige pH-Werte in den Fermentern war der Gehalt an freiem Ammoniak gering (Abb. 44).

e. Entwässerungsverhalten

Die Fermenterabläufe aller Gäransätze zeigten schlechteres Entwässerungsverhalten als die jeweiligen Zulaufe. Unterschiede im Entwässerungsverhalten übersäuerter und stabiler Fermentationen waren nicht festzustellen (Tab. 26). Kraut neigte - anders als Gäransätze mit 1. und 2. Grasschnitt - zur Bildung einer Schwimmdecke in den Fermentern.

Tab. 26:

Vergärung von Kraut, Frühjahrs- und Herbstgras unter pH-Stabilisierung der Fermenter mit Laugen
Entwässerungsverhalten der Fermenterzulaufe und-abläufe

Substrat	Kraut				Frühjahrsgras				Herbstgras				
									a)		b)		
Fermenterzulauf/ ablauf	Z 4)	A	A	A	Z	A	A	A	Z	A	A	A	A
CST-Wert (s)	1345	3000	3000	1650	580	3700	2810	3630	85	1750	1440	1790	1340
Absetzprobe 24 h (ml Überstand/l)	800	400	350	450	800	600	700	600	850	550	500	600	500
Faltenfilter (ml Filtrat/l nach 180 Minuten)	280	210	210	220	420	220	190	210	590	300	320	320	320

¹⁾ Kontrollversuch ohne Laugezusatz

²⁾ pH-Stabilisierung mit NaOH

³⁾ pH-Stabilisierung mit NH_4OH

Kraut: B_R : 3,5 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35°C

Frühjahrsgras: B_R : 5,0 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35°C

Herbstgras: a) B_R : 2,6 g oTS/l.d; R_T : 10 Tage; Temp.: 35°C

b) B_R : 3,8 g oTS/l.d; R_T : 7 Tage; Temp.: 35°C

4) Z: Zulauf A: Ablauf

f. Methanogene Organismen

Bei allen übersäuerten Gäransätzen war die Zahl methanogener Organismen stark verringert, wovon besonders Sarcinen, Stäbchen und Spirillen betroffen waren (Tab. 27). Das mikroskopische Bild zeigte, daß methanogen Coccen in übersäuerten Fermentern in nahezu gleicher Menge wie in Lauge-stabilisierten Gäransätzen vorhanden waren.

Tab. 27:

Methanogene Organismen in den Gäransätzen von Gras und Kraut

	Kraut			Gras					
	übersäuert	+NaOH	+NH ₄ OH	1. Schnitt			2. Schnitt		
R _T (d)	10	10	10	übersäuert	+NaOH	+NH ₄ OH	über-säuert	über-säuert	+NaOH
Spirillen	-	+	+	-	+	+	-	-	-
Coccen	++	++bis+++	++bis+++	++	+++	+++	++	++	++
Sarcinen	0	0	+	0	++	++	0	-	+
Stäbchen	+	++bis+++	++bis+++	+	++bis+++	++bis+++	+	+	++

5. Vergleichende Betrachtung der Vergärung von Gras und Kraut

Trotz ausgewogener Nährstoffverhältnisse war eine Vergärung von Krautabfällen ohne Stabilisierung des Fermenters mit Laugen nicht möglich. Bereits im Substrat erfolgte ein Abbau leichtabbaubarer Kohlenhydrate, wobei vor allem Milchsäure entstand; im Fermenter wurden dann Zucker und Milchsäure zu Acetat umgesetzt (nach Untersuchung von Schug und Sahm (1983) ist u.a. *Acetobacterium woodii* in der Lage, Milchsäure anaerob vollständig zu Acetat umzusetzen). Die angereicherten organischen Säuren führten zur Hemmung des Fettabbaus und des Proteinabbaus; NH_4^+ wurde dadurch nicht im ausreichenden Maße gebildet, um organische Säuren abzupuffern. Rasches Absinken des pH-Wertes durch angereicherte Säuren führte letztlich zum Erliegen der Gasproduktion; so berichtet Andrews (1969), daß die Versäuerung von Gäransätzen kohlenhydratreicher Substanzen auf die fehlende Pufferkapazität dieser Substrate zurückzuführen ist.

Bei Zusatz von Lauge zu den Gäransätzen wurden mehr Proteine und weniger Kohlenhydrate abgebaut. Nur unter ständiger Laugezugabe konnten stabile Fermentationen aufrechterhalten werden, wobei sich Säurespiegel von 130-150 mmol/l in den Krautfermentationen einstellten. NH_4OH - wie NaOH -Dosierung führte zu denselben Abbau- und Gasbildungs-raten. Unterschiede waren in der notwendigen Lauge-dosierung gegeben, da NH_4^+ (anders als Na^+) als zusätzliche Puffersubstanz wirkte. Na^+ bzw. NH_4^+ lagen in den Fermentern in kritischen Konzentrationen vor und führten - zusammen mit den hohen Säuregehalten - zu einer Hemmung der Gasproduktion. Infolge niedriger pH-Werte in den Fermentern spielte freier Ammoniak keine Rolle als Hemmfaktor.

Im Vergleich zur Vergärung anderer Grünmassen sind bei Kraut der Abbaugrad der organischen Substanz (30 %) und die Methan- ausbeute ($0,12\text{-}0,13 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg}$ zugegebener oTS) sehr niedrig.

Ähnlich wie bei Kraut wurde bei nicht pH-gesteuerten Gäransätzen von Gras durch rasche Säurebildung und fehlende Puffersubstanzen der pH abgesenkt, wobei letztlich die Gasbildung zum Erliegen kam. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Reinhold und Noak (1956) und Schuchardt (1981).

Fett- und Proteinabbau waren, wie bei Vergärung von Kraut, im nichtstabilisierten Fermenter gehemmt. Unter Zusatz von Laugen waren stabile Fermentationen möglich, wobei sich - anders als bei Fermentation von Kraut - im Verlauf der Gärung niedrige Säureniveaus einstellten.

Deutliche Unterschiede zwischen 1. und 2. Grasschnitt zeigten sich im Abbau der Proteine: Während beim 1. Grasschnitt auch unter Laugezusatz praktisch kein Proteinabbau stattfand, wurde beim 2. Schnitt eine Abbaurate von 20 % ermittelt.

Wie bei Fermentation von Kraut hatte die Art der Lauge praktisch keinen Einfluß auf Abbauverhalten und Gasproduktionsraten. Beim 1. wie 2. Grasschnitt wurden - bei 10-tägiger Verweilzeit im Fermenter und Lagedosierung - ca. 45 % der organischen Trockensubstanz abgebaut und ca. $0,19 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg}$ zugegebener oTS gebildet. Die Ergebnisse bewegen sich damit im Rahmen dessen, was von anderen Autoren berichtet wird.

Weder bei NaOH- noch bei NH_4OH -gesteuerten Fermentationen war eine Hemmung der Gasproduktion erkennbar. NH_4^+ lag in einer Konzentration von 103 mmol/l vor, weit unter Konzentrationen, bei denen nach van Velsen (1979) NH_4^+ - als Kation - hemmend wirkt.

NH_3 lag - infolge niedriger pH-Werte in den Gäransätzen - in einer Konzentration von ca. 1 mmol/l vor und spielte damit keine Rolle als Hemmfaktor.

Bei Vergärung des 2. Grasschnittes wurden Retentionszeiten von 10 und 7 Tagen gewählt. Unter Zusatz von NaOH waren bei beiden Aufenthaltszeiten stabile Fermentationen möglich. Während die absolute Gasproduktion bei 7-tägiger Aufenthaltszeit höher war, waren Abbau der organischen Substanz und gebildete Methanmenge - bezogen auf die organische Sub-

stanz - niedriger als bei 10-tägiger Verweilzeit. Clausen et al. (1981) berichten, daß Probleme mit Übersäuerung ihrer Fermenter nur in der Einarbeitungsphase auftraten; nach anfänglicher Laugezugabe stabilisierten sich die Gäransätze und konnten ohne Laugezugabe betrieben werden. Diese Befunde konnten durch die vorliegenden Ergebnisse nicht bestätigt werden: Wurde die Laugezugabe in die Fermenter eingestellt (nach dem 50. Versuchstag), so kam es innerhalb weniger Tage zur Säureanreicherung und zum Erliegen der Gasproduktion. Stabile Fermentationen von Kraut und Gras sind danach nur unter ständigem Zusatz von Laugen oder im Basischen als Puffer wirkenden Substanzen möglich, wobei die Vergärung von Gras dann problemlos sein sollte. Nach Untersuchungen von Graef und Andrews (1974) nimmt die Stabilität von Gäransätzen zu, wenn kurze Fütterungsintervalle gewählt werden. Danach wäre womöglich eine Verringerung der Laugemengen möglich, wenn mehrmals pro Tag kleinere Mengen des Substrats dem Fermenter zugeführt werden.

Zur Vermeidung kontinuierlicher Laugezugaben wäre eine Rückführung eines Teils des NH_4^+ -haltigen Überstandes des Fermenterablaufes denkbar. Dieser Weg wurde in einer 6 m^3 -Versuchsanlage zur Vergärung von Gras beschriftet (Baader 1981), wobei der Fermenterablauf zum Anteigen des Grassubstrates verwendet wurde. Die Versuchsergebnisse zeigten, daß damit die Vergärung von Gras ohne weiteren Laugezusatz möglich ist, wobei im Fermenter pH-Werte von 7,8 - 8,0 erreicht werden (Baader 1982).

Bei der Vergärung von Kraut sollten Zusätze gewählt werden, die in hohen Konzentrationen nicht selbst hemmend wirken; bei Einsatz von NaOH oder NH_4OH sind Hemmungsvorgänge und damit niedrige Gasausbeuten und Abbaugrade organischer Substanz zu erwarten. Auch bei Vergärung von Kraut wären kontinuierliche Laugezugaben vermutlich zu vermeiden, wenn der NH_4^+ -haltige Überstand der Fermenterabläufe zum Anteigen des Substrates verwendet wird. Organische Säuren müßten dann im Fermenterablauf jedoch abgetrennt werden, um eine Säureanreicherung im Fermenter zu vermeiden.

D. Vergärung von Substratmischungen

Substrate mit hohen Anteilen an leichtabbaubaren Kohlenhydraten lassen sich - infolge fehlender Puffersysteme - nur unter Zusatz basischer Substanzen vergären.

Andere Stoffe, wie Klärschlamm und Gülle zum Beispiel, verfügen über ein gutes Puffersystem, enthalten aber - im Fall der Rindergülle - nur geringe Anteile an leichtabbaubaren Substanzen. Mischungen dieser Substanzen sollten daher zu vergärbaren Substraten führen, wobei hohe Abbau- und Gasbildungs-raten ohne Zusatz von Lauge zu erwarten sind.

Die Vergärbarkeit folgender Substanzgemische wurde untersucht:

- Klärschlamm und Kraut
- Gülle und Kraut
- Gülle und 1. Grasschnitt (Frühjahrsgras)
- Gülle und 2. Grasschnitt (Herbstgras)

Bei dem verwendeten Klärschlamm handelte es sich um ein Gemisch aus Primär- und Überschußschlamm der Münchner Kläranlage, die Gülle wurde aus dem Zulauf des Ismaninger Fermenters entnommen. Die Substrate wurden in unterschiedlichen Anteilen an organischer Trockensubstanz gemischt und bei 35° C vergoren, wobei als Impfmateri-al vergorener Klärschlamm verwendet wurde.

1. Bisherige Ergebnisse der Vergärung von Substratmischungen

Zahlreiche Autoren haben sich mit der Vergärung von Substratmischungen befaßt, wobei vor allem die gemeinsame Vergärung von Rindergülle und Stroh untersucht wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind - neben anderen Substratmischungen - der Vollständigkeit halber in Tabelle 28 aufgenommen.

Tabelle 28: Bisherige Ergebnisse der Vergärung von Substratmischungen

Autor	Substrat	M.V. ¹⁾	Reaktor- volumen	OTS (%)	R _T (d)	E _R (g OTS/l.d)	Temp. (°C)	Methanausbeute (m ³ CH ₄ /kg OTS _z)
Hills und Roberts (1981)	Rindergülle	87 % +	3,4 l	21,1	17	12,65	35	0,05
	+ Stroh	13 %						
Hills (1979)	Rindergülle	65 % +	4 l	2,5	25	1,0	35	0,304
	+ Glucose	35 %						
		35 % +	4 l	3,75	25	1,5	35	0,396
		65 %						
		25 % +	4 l	5,0	25	2,0	35	0,426
		75 %						
	Rindergülle	65 % +	4 l	2,5	25	1,0	35	0,268
	+ Cellulose	35 %						
		25 % +	4 l	5,0	25	2,0	35	0,387
		75 %						
		12 % +	4 l	5,0	25	2,0	35	0,153
		88 %						
Jewell (1979)	Rindergülle	•	Labor	10,5	30	3,51	35	0,17
	+ Stroh	•		10,4	15	6,94	35	0,10
Converse et al. (1977)	Rindergülle	•	Labor	6,45	15	4,31	35	0,16
	+ Stroh	•	Labor	6,45	15	4,28	35	0,12
		•	Labor	6,35	10,4	6,12	35	0,13
		•	Labor	6,15	6,2	9,90	35	0,11
Robbins et al. (1979)	Rindergülle	86 % +	3,2 l	4,85	16	3,05	37	0,197
	+ Cellulose	14 %						
		75 % +	3,2 l	5,55	16	3,5	37	0,211
		25 %						
		66 % +	3,2 l	6,25	16	3,9	37	0,223
		34 %						
Ghosh et al. (1980)	Wasserhyazinthe	•	5 l	1,92	12	1,6	35	0,22
	+ Gras + Klärschlamm + Müll	•						
	" (hitze- behandelt, NaOH-Zugabe)	•	10 l	1,92	12	1,6	35	0,26
Wuijic und Jewell (1980)	Rindermist	•	4,5 l	15,7	10	15,7	35	kein steady-state
	+ Stroh	•	4,5 l	15,7	20	7,86	35	0,11
		•	4,5 l	4,4	20	2,2	35	0,17
		•	4,5 l	2,2	20	1,1	35	0,18

¹⁾ Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

Tabelle 28; Bisherige Ergebnisse der Vergärung von Substratmischungen

Autor	Substrat	M.V. ¹⁾	Reaktor- volumen	oTS (%)	R _T (d)	B _R (g oTS/l.d)	Temp. (°C)	Methanausbeute (m ³ CH ₄ /kg oTS _Z)
Himmel und Lafferty (1983)	Rindergülle	75 % +	42 m ³	8,8	42	2,1	35	0,213
	+ Stroh	25 %		9,5	28	3,4	35	0,196
Schuchardt (1981)	Rindermist	70 % +	3,75 l	7,3	22	batch	33	0,21
	+ Güllefaul- schlamm	30 %						
	Güllefaul- schlamm+	98 % +	3,75 l	5,9	22	batch	33	0,28
	Gras	2 %						
	Güllefaul- schlamm+	98 % +	3,75 l	6,84	22	batch	33	0,27
	schlamm+	2 %						
	Markstammkohl							
	Güllefaul- schlamm+Mais	98 % +	3,75 l	6,84	22	batch	33	0,50
Seely und Spindler (1981)	Güllefaul- schlamm+	99 % +	3,75	4,85	22	batch	33	0,18
	Stroh	1 %						
	Rindergülle	25 % +		2,4	15	1,6	37	0,295
	+ Maische	75 %						

¹⁾ Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

Versuche zur Vergärung von Grünmasse mit Klärschlamm wurden von Ghosh et al. (1980) durchgeführt. Ein Gemisch von Müll, Klärschlamm und Grünmasse ergab - je nach Vorbehandlung - Methanausbeuten von 0,22 - 0,26 m³ CH₄/kg oTS_Z.

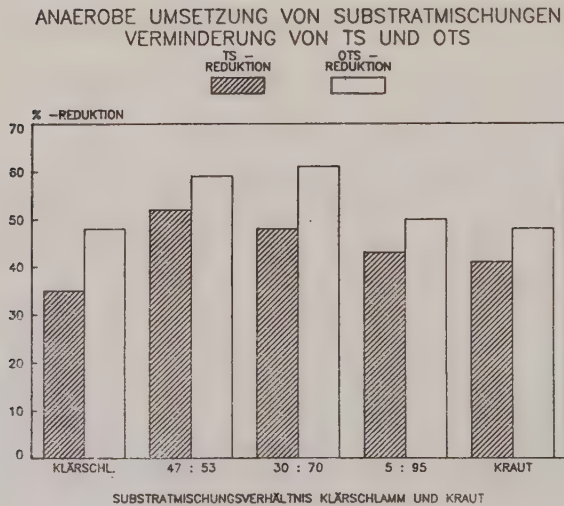
Versuche von Schuchardt (1981) zeigten, daß bereits geringe Gaben von Grünmasse zu Güllefaulschlamm deutliche Erhöhungen der Methanausbeute bewirkten. Erheblich bessere Ausbeuten werden von Hills (1979) bei Zusatz von Glucose zu Rindergülle berichtet, und selbst steigende Zusätze an Cellulose (bis 75 % des Substrats) bewirken höhere Ausbeuten.

2. Vergärung von Kraut/Klärschlamm-Mischungen

a. Anorganische und organische Summenparameter

Wie Tabelle 29 und Abbildung 45 zeigen, wurden bei 10-tägiger Verweilzeit im Fermenter bei Gäransätzen von Klärschlamm wie Kraut 48 % der organischen Trockensubstanz abgebaut. Bei Mischungen beider Substanzen war mit zunehmenden Gehalten an Kraut eine Steigerung des Abbaus auf 61 % möglich; der Anteil des Krautes an der organischen Trockensubstanz betrug dabei 70 %. Wurde der Anteil des Krautes am Gemisch weiter erhöht (95 %), so ging der Abbau der organischen Substanz zurück.

Abb. 45:



Tab. 29:

Anaerobe Umsetzung von Substratmischungen (Klärschlamm und Kraut)
Anorganische und organische Summenparameter der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Klärschl.		47 : 53		30 : 70		5 : 95 ^{x)}		Kraut	
B _R (goTS/l.d)	2,1		2,5		2,7		2,2		2,4	
R _T (d)	10		10		10		10		10	
Temp. (°C)	35		35		35		35		35	
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾	A ²⁾	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A
TS-Gehalt (g/l)	28,0	18,2	31,4	15,0	33,1	17,1	25,0	14,3	27,6	16,3
Abbau (%)	35		52		48		43		41	
oTS-Gehalt (g/l)	20,5	10,7	25,1	10,3	26,5	10,3	21,5	10,8	23,5	12,2
Abbau (%)	48		59		61		50		48	
Fett-Gehalt (g/l)	5,6	2,7	2,8	1,35	2,7	1,4	1,1	1,0	1,0	0,95
Abbau (%)	52		52		48		9		5	
Protein-Gehalt (g/l)	8,75	4,7	6,8	3,8	7,1	4,3	5,3	4,6	5,2	4,8
Abbau (%)	46		44		39		13		8	
Kohlenhydrat-Gehalt (g/l)	6,15	3,3	15,5	5,15	16,7	4,65	15,1	5,2	17,3	6,3
Abbau (%)	47		67		72		66		64	

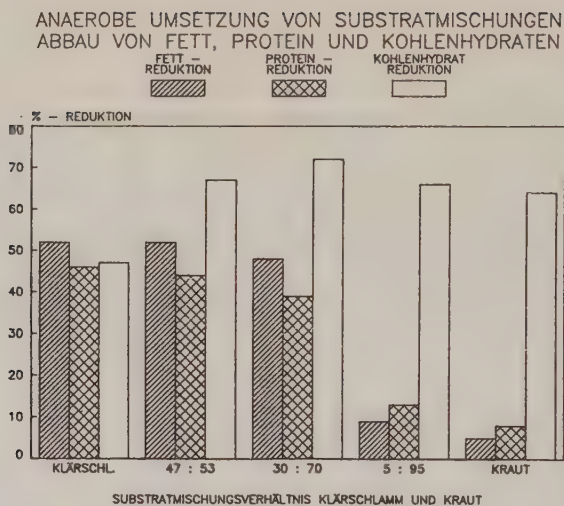
x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

1) Zulauf

2) Ablauf

Betrachtet man die Abbauraten für die Bestandteile der organischen Trockensubstanz (Abb. 46), so zeigt sich, daß Proteine und Fette bei Mischungen bis 70 % Krautanteil in etwa gleicher Menge abgebaut wurden wie bei Klärschlammgäransätzen; bei 95 % Krautanteil im Substrat wies die Mischung die Abbau charakteristik von Kraut auf.

Abb. 46:



Bereits bei einem Krautanteil von 50 % im Substrat war der prozentuale Kohlenhydratabbau deutlich höher (67 %) als bei Vergärung von Klärschlamm und überstieg sogar die bei reinem Kraut erzielten Abbauraten.

b. CSB- und BSB₅-Abbau; CNP-Gehalte

Der CSB-Abbau folgte in etwa der Charakteristik des Abbaus der organischen Trockensubstanz, wobei das Maximum des Abbaus jedoch bei einem Substratmischungsverhältnis von 47:53 lag. Der BSB₅-Abbau erreichte sein Maximum bei einem Krautanteil von 70 % des Gemisches; die dabei erzielten 89 % Abbau sind außergewöhnlich hoch im Vergleich zu Abbauraten bei Kraut- bzw. Klärschlammgäransätzen (Tab. 30 und Abb. 47).

Tab. 30:

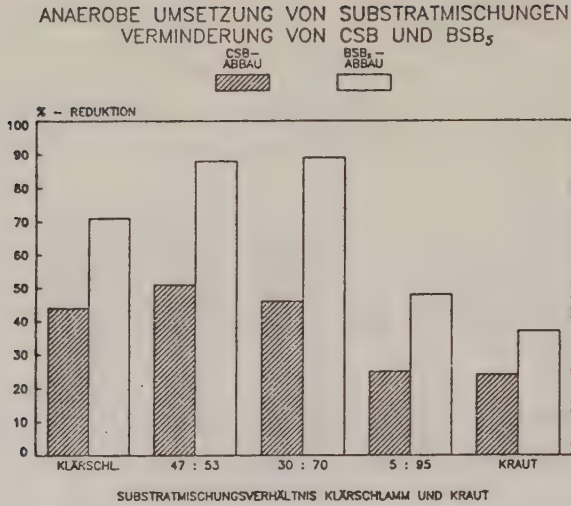
Anaerobe Umsetzung von Substratmischungen (Klärschlamm und Kraut)
CSB-, BSB₅- und CNP-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Klärschl.		47 : 53		30 : 70		5 : 95 ^{x)}		Kraut	
E _R (g oTS/l·d)	2,1		2,5		2,7		2,2		2,4	
R _T (d)	10		10		10		10		10	
Temp. (°C)	35		35		35		35		35	
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾	A ²⁾	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A
CSB (g O ₂ /l)	40,95	22,9	37,1	18,8	36,8	19,7	32,0	24,0	31,6	24,0
Abnahme (%)	44		51		46		25		24	
BSB ₅ (g O ₂ /l)	20,25	5,8	17,4	2,1	18,0	2,0	17,0	8,8	20,3	12,7
Abnahme (%)	71		88		89		48		37	
TOC (g C/l)	15,5	4,5	14,0	5,6	14,8	6,0	12,0	7,0	11,7	6,8
N _{kj} (g N/l)	1,7	1,7	1,37	1,37	1,44	1,44	1,04	1,04	1,0	1,0
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	505	505	370	370	345	345	230	230	125	125
C/N-Verh.hältnis	9,1	2,65	10,0	4,0	10,6	4,3	11,4	6,7	11,7	6,8

x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

1) Zulauf 2) Ablauf

Abb. 47:



Das Nährstoffverhältnis war bei allen Substratmischungen ausgewogen, so daß eine Dosierung von Phosphat bzw. Stickstoff nicht nötig erschien. Das C/N-Verhältnis bewegte sich in einer engen Bandbreite (9,1 bis 11,7), so daß das unterschiedliche Abbauverhalten der Gäransätze nicht durch unterschiedliche C/N-Verhältnisse erklärt werden könnte (Tab. 30).

c. Organische Säuren, NH_4^+ -Gehalte und pH-Werte

Während die Summe der organischen Säuren in den Zuläufen der Fermenter annähernd gleich war, wiesen die Abläufe deutliche Unterschiede auf: Bis zu einem Krautanteil von 70 % im Substrat waren nur Spuren organischer Säuren (ausschließlich Acetat) in den Abläufen zu finden, der pH im Fermenter betrug 7,2; bei 95 %-Anteil des Krautes im Substrat kam es - wie bei reiner Krautfermentation - zu einer Anreicherung der wasserdampfflüchtigen organischen Säuren und infolge davon zur Versäuerung der Gäransätze. Das Verhältnis Acetat zu Propionat war dabei ca. 2:1. Im Substrat vorhandene Milchsäure wurde in allen Gäransätzen quantitativ abgebaut (Abb. 48 und Tab. 31).

Tab. 31:

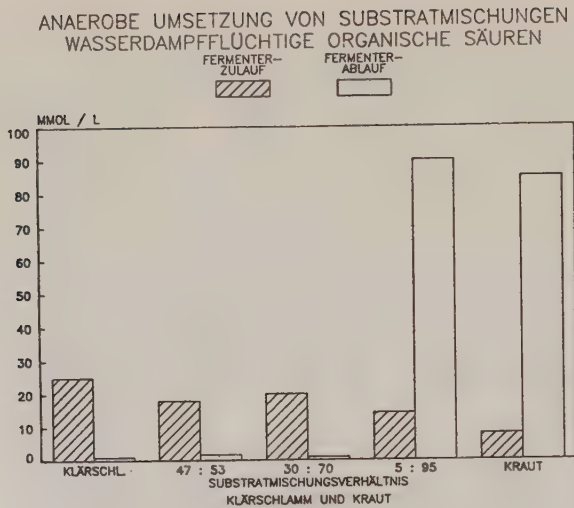
Anaerobe Umsetzung von Substratmischungen (Klärschlamm und Kraut)
Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte der Fermenterzuläufe und -abläufe

	Klärschlamm		47 : 53		30 : 70		5 : 95 ^{x)}		Kraut	
B_R (g oTS/l.d)	2,1		2,5		2,7		2,2		2,4	
R_T (d)	10		10		10		10		10	
Temp. (°C)	35		35		35		35		35	
Fermenterzulauf/-ablauf	Z ¹⁾	A ²⁾	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A
org. Säuren (mmol/l)	25	1	18	1,75	20	1,05	14,3	90	8	85
Milchsäure (mmol/l)	5,6	0,05	11,1	0,05	12,2	0,05	14,4	0,05	16,1	0,05
NH_4^+ (mmol/l)	21	68	20	54	22	54	14	22	12	16
NH_3 (% von NH_4^+)	0,2	6,0	0,1	1,8	0,1	1,8	0,1	0,1	0,0	0,0
pH	6,3	7,75	5,7	7,2	5,9	7,2	5,9	5,7	5,4	5,3

x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

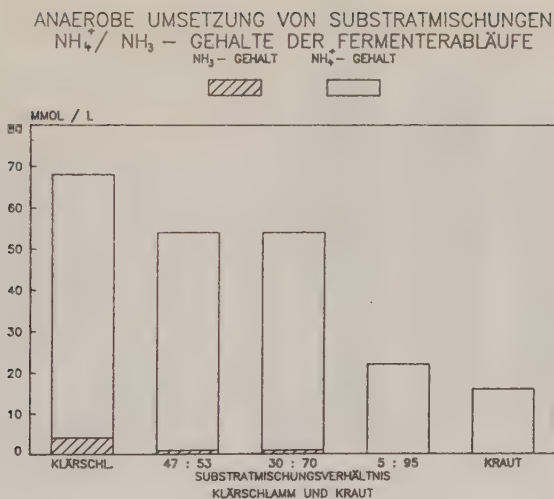
1) Zulauf 2) Ablauf

Abb. 48:



Bei Mischungen bis 70 % Krautanteil wurden ca. 40 % der Proteine in Fermenter abgebaut; entsprechend hoch war der NH_4^+ -Gehalt in diesen Gäransätzen (54 mmol/l). Bei höheren Krautgehalten im Substrat sank der NH_4^+ -Gehalt im Fermenter auf 22 mmol/l ab. Maximal 4 mg freier Ammoniak/l Fermenter wurden in den Gäransätzen gefunden (Abb. 49).

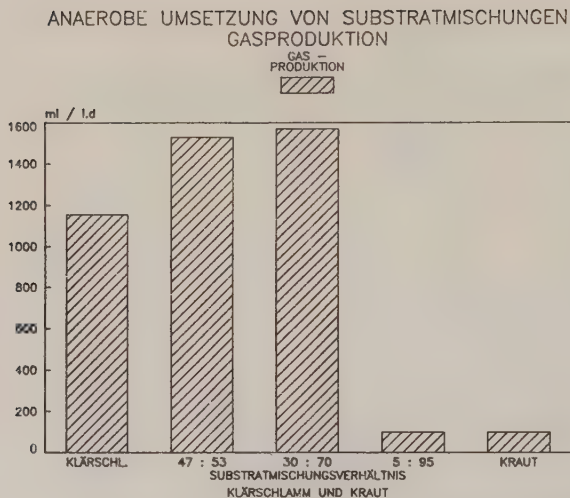
Abb. 49:



d. Gasausbeuten

Wie Abbildung 50 zeigt, stieg die Gasproduktion bei Zusätzen von Kraut zu Klärschlamm an, wobei ein Maximum bei einem Krautanteil von 70 % im Substrat erzielt wurde.

Abb. 50:



Bei weiterer Erhöhung des Krautanteils im Substrat kam es zur Versäuerung der Gäransätze und die Gasproduktion kam zum Erliegen.

Wie Tabelle 32 zeigt, waren die Gasausbeuten (bezogen auf die zugegebene organische Trockensubstanz) bei Zusatz von Kraut höher als bei der Vergärung von reinem Klärschlamm. Infolge steigenden Kohlenhydratabbaus mit zunehmendem Krautanteil im Substrat sanken jedoch die Methangehalte des Gases, so daß die Methanausbeuten sanken; bei 70 % Krautanteil im Substrat konnten jedoch noch $0,34 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_z$ erzielt werden gegenüber $0,13$ bei ausschließlicher Vergärung von Kraut (unter Laugezusatz).

Tab. 32: Anaerobe Umsetzung von Substratmischungen
(Klärschlamm und Kraut)
Gasausbeuten in Abhängigkeit von Substratmi-
schungsverhältnis und Raumbelastung

	Klärschl.	47 : 53	30 : 70	5 : 95 ³⁾	Kraut
B_R (g oTS/l·d)	2,1	2,5	2,7	2,2	2,4
R_T (d)	10	10	10	10	10
Temp. (°C)	35	35	35	35	35
Gasproduktion (ml/d·l _F)	1155	1530	1570	über- säuert	über- säuert
ml Gas/g oTS _{Z1})	560	610	590	-	-
ml Gas/g oTS _{A2})	1180	1035	970	-	-
ml Gas/g oTS _{A2}) (inkl. org. Säuren)	1045	970	910	-	-
Methangehalt (%)	75	62	58	-	-
m ³ CH ₄ /kg oTS _Z	0,42	0,38	0,34	-	-

1) Zugabe

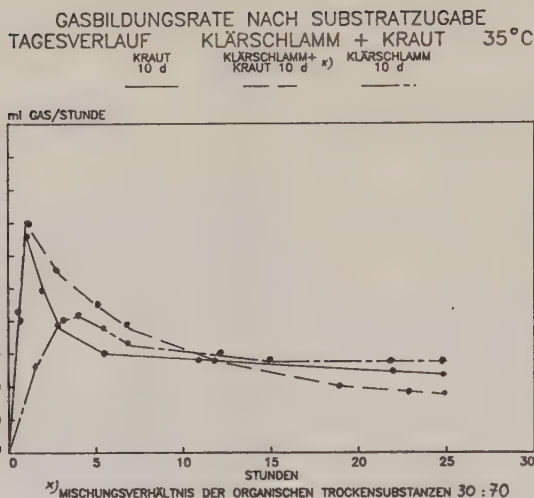
2) abgebauter organischer Anteil

3) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

In Abbildung 51 sind Tagesgänge der Gasbildung der Substrate Kraut und Klärschlamm und einer Substratmischung gezeigt.

Während bei Klärschlamm nach Substratzugabe in den Fermenter ein langsamer Anstieg der Gasbildung ohne ausgeprägtes Maximum gegeben war, dann aber eine gleichmäßig hohe Gasproduktion über das gesamte Fütterungsintervall hinweg gefunden wurde, erfolgte bei Kraut (und noch deutlicher bei der Kraut-Klärschlamm-Mischung) ein rascher Abbau leichtlöslicher Verbindungen, und gegen Ende des Fütterungsintervalls wurde ein Mangel an leichtabbaubarer Substanz deutlich. Der Tagesgang der Krautvergärung wurde etwa 10 Tage nach Versuchsbeginn aufgenommen; bei einsetzender Versäuerung dieses Gäransatzes waren wesentlich niedrigere Gasproduktionsraten zu beobachten.

Abb. 51:



e. Entwässerungsverhalten

Die Entwässerbarkeit der zu vergärenden Substratmischungen nahm mit steigenden Gehalten an Kraut zu, gemessen am CST-Wert und dem filtrierbaren Anteil der Probe.

Die Abläufe der Fermenter wiesen mit zunehmendem Gehalt an Kraut - gemessen am CST - ungünstigere Entwässerbarkeit auf als die Zuläufe, wobei besonders geringe Entwässerbarkeit bei versäuerten Gäransätzen zu beobachten war (Tab. 33).

Tab. 33:

Anaerobe Umsetzung von Substratmischungen (Klärschlamm und Kraut)
Entwässerungsverhalten der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Klärschl.		47 : 53		30 : 70		5 : 95 ^{x)}		Kraut	
B _R (g oTS/l.d)	2,1		2,5		2,7		2,2		2,4	
R _T (d)	10		10		10		10		10	
Temp. (°C)	35		35		35		35		35	
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾	A ²⁾	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A
CST-Wert (s)	3070	1935	2240	1440	925	1430	350	2505	295	2700
Faltenfilter (ml Filtrat/l nach 180 Minuten)	470	275	470	305	305	345	570	550	570	560

x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

1) Zulauf 2) Ablauf

f. Methanogene Organismen

Wie die fluoreszenzmikroskopische Untersuchung ergab, war mit zunehmendem Krautanteil in den Gäransätzen ein Rückgang der Gesamtzahl methanogener Organismen zu beobachten, wobei besonders deutlich die Verminderung von Methanosarcina war. Methanogene Coccen bildeten den Hauptbestandteil der Flora; sie wurden auch in versäuerten Gäransätzen (Kraut und 95 % Kraut in der Substratmischung) noch in großer Zahl gefunden (Tab. 34).

Tab. 34: Methanogene Organismen in Gäransätzen von Kraut/
Klärschlamm-Mischungen

Gäransätze	Klärschlamm	Klärschlamm + Kraut			Kraut
		47:53	30:70	5:95 ^{x)}	
Sarcinen	++ bis +++	+	+	-	-
Coccen	++ bis +++	+++	+++	++	++
Stäbchen	+++	++	++	+	+
Spirillen	+	0	0	-	-

x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

3. Vergärung von Kraut/Gülle-Mischungen

a. Anorganische und organische Summenparameter

Wie Tabelle 35 und Abbildung 52 zeigen, stieg der Abbau der organischen Substanz mit zunehmenden Anteilen von Kraut in der Mischung an, wobei ein maximaler Abbau von 44 % der oTS bei einem Anteil von 55 % Kraut an der Mischung erzielt wurde. Bei weiterer Erhöhung des Krautanteils fiel der Abbau auf 30 %.

Abbauraten von Fetten, Proteinen und Kohlenhydraten sind in Abbildung 53 dargestellt. Ausgehend von Gülle war eine deutliche Steigerung des Kohlenhydrat-Abbaus mit steigenden Krautzusätzen festzustellen, wobei das Maximum des Abbaus bei 55 % Krautanteil im Substrat lag. Der Fettabbau zeigte ein Maximum des Abbaus bereits bei 35 % Kraut (im Substrat), bei höheren Krautanteilen wurden wesentlich geringere Fettabbauraten gemessen. Der Proteinabbau war am höchsten bei Vergärung von Gülle und sank stetig mit steigenden Krautgehalten im Substrat.

Tab. 35:

ergärung von Substratmischungen (Kraut und Rindergülle)
anorganische und organische Summenparameter der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Kraut		65 : 35		55 : 45		35 : 65		15 : 85 ^{x)}		Gülle	
R (g OTS/l-d)	3,5		4,2		4,6		4,9		4,9		5,9	
T (d)	10		10		10		10		10		10	
emp. (°C)	35		35		35		35		35		35	
ermenterzulauf/ ablauf	Z ¹⁾ A ²⁾		Z A		Z A		Z A		Z A		Z A	
S-Gehalt (g/l)	39,9	29,5	49,4	36,8	54,1	33,7	56,9	38,0	58,9	44,5	71,4	60,8
bbau (%)		26		25		38		33		24		15
TS-Gehalt (g/l)	34,5	24,1	42,0	29,4	46,0	25,6	48,7	28,4	49,0	34,0	58,9	48,2
bbau (%)		30		30		44		42		31		18
ett-Gehalt (g/l)	1,5	1,45	2,6	2,5	2,5	2,3	3,3	1,8	4,0	2,6	4,3	3,1
bbau (%)		3		4		8		45		35		28
rotein-Gehalt (g/l)	6,2	5,7	5,2	4,7	6,6	5,8	5,8	4,5	7,4	5,5	10,6	7,9
bbau (%)		8		10		12		22		26		25
ohlenhydrat-Gehalt (g/l)	26,8	17,0	34,2	22,2	36,9	17,5	39,6	22,1	37,6	25,9	44,0	37,2
bbau (%)		37		35		53		44		31		16

Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

1) Zulauf 2) Ablauf

Abb. 52: ANAEROBE UMSETZUNG VON SUBSTRATMISCHUNGEN
VERMINDERUNG VON TS UND OTS

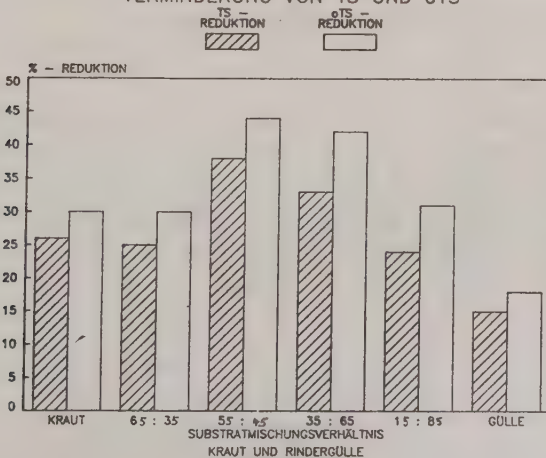
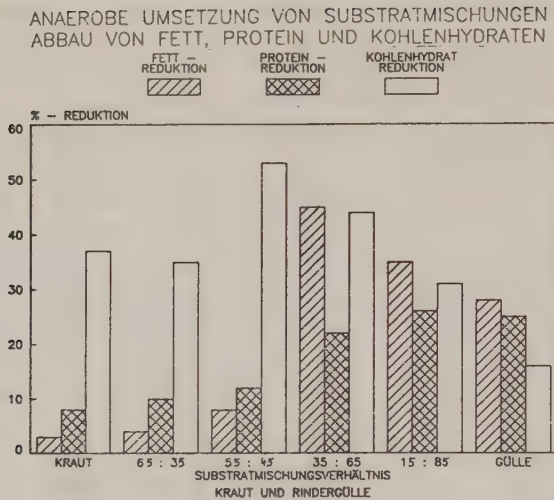


Abb. 53:

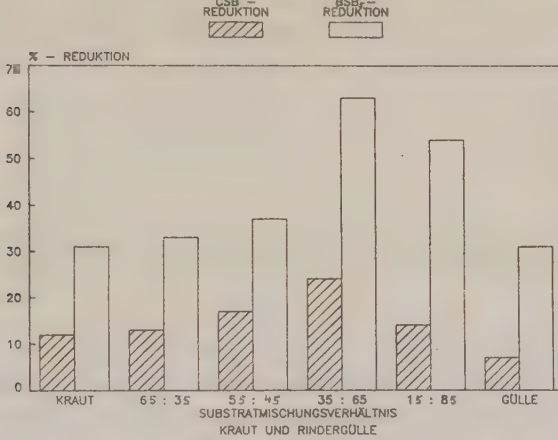


b. CSB- und BSB₅-Abbau; CNP-Gehalte

Anders als bei der Messung des Abbaus der organischen Substanz über den Glühverlust wurde das Maximum der CSB- und BSB₅-Abnahme bei einem Krautanteil von 35 % im Substrat ermittelt; bei höheren Krautgehalten gingen CSB- und BSB₅-Abbau nahezu um 50 % zurück (Abb. 54).

Abb. 54

ANAEROBE UMSETZUNG VON SUBSTRATMISCHUNGEN
VERMINDERUNG VON CSB UND BSB₅



Tab. 36:

Vergärung von Substratmischungen (Kraut und Rindergülle)
CSB-, BSB₅- und CNP-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Kraut		65 : 35		55 : 45		35 : 65		15 : 85 ^{x)}		Gülle	
B _R (g oTS/l·d)	3,5		4,2		4,6		4,9		4,9		5,9	
R _T (d)	10		10		10		10		10		10	
Temp. (°C)	35		35		35		35		35		35	
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾	A ²⁾	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A
CSB (g O ₂ /l)	50,2	44,0	56,5	49,1	58,0	48,0	63,0	48,0	69,0	59,0	75,3	69,9
Abnahme (%)	12		13		17		24		14		7	
BSB ₅ (g O ₂ /l)	22,0	15,2	22,5	15,1	25,7	16,0	23,6	8,7	20,0	9,1	17,3	12,0
Abnahme (%)	31		33		37		63		54		31	
TOC (g C/l)	18,8	15,8	18,0	15,8	21,3	15,3	18,2	5,8	18,0	13,1	22,1	14,1
N _{KJ} (g N/l)	1,52	1,52	1,9	1,9	2,53	2,53	2,58	2,58	2,69	2,69	3,73	3,73
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	350	340	320	310	490	490	630	630	665	650	770	790
C/N-Verhältnis	12,4	10,0	9,5	8,3	8,5	6,1	7,0	2,2	6,7	4,9	6,0	3,8

^{x)} Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

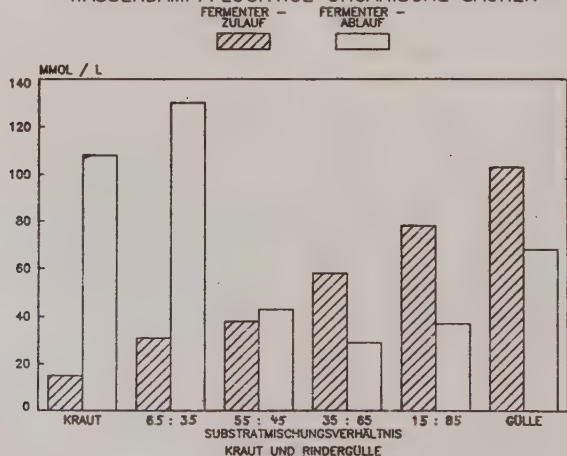
1) Zulauf 2) Ablauf

In Tabelle 36 sind - neben CSB- und BSB₅-Werten - Gehalte der Gäransätze an Phosphat und Stickstoff aufgeführt. Das Nährstoffverhältnis war bei allen Gäransätzen ausgewogen; das C/N-Verhältnis lag im Bereich 6,0 (Gülle) bis 12,4 (Kraut).

c. Organische Säuren, NH_4^+ -Gehalte und pH-Werte

Während mit steigenden Anteilen von Gülle im Substrat der Gehalt an wasserdampfgefährlichen Fettsäuren zunahm, nahm der Gehalt an Milchsäure ab. In den Abläufen der Fermenter wurden max. 1,3 mmol Lactat/l gefunden. Bis zu einem 35 %igen Krautanteil im Substrat wurde in den Abläufen der Fermenter ca. 50 % der Säuregehalte des Zulaufes gefunden; bei 55 % Krautanteil stellte sich im Fermenter ein Säureniveau ein, das über dem des Zulaufes lag. Bei höheren Krautanteilen im Substrat kam es im Fermenter zur Anreicherung wasserdampfgefährlicher Säuren, wodurch kein steady-state-Zustand erreicht werden konnte; der Gäransatz versäuerte (Abb. 55 und Tab. 37).

Abb. 55: ANAEROBE VERGÄRUNG VON SUBSTRATMISCHUNGEN
WASSERDAMPFFLÜCHTIGE ORGANISCHE SÄUREN



Tab. 37:

Vergärung von Substratmischungen (Kraut und Rindergülle)
Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Kraut		65 : 35		55 : 45		35 : 65		15 : 85 ^{x)}		Gülle	
B_R (g cTS/l·d)	3,5		4,2		4,6		4,9		4,9		5,9	
R_T (d)	10		10		10		10		10		10	
Temp. (°C)	35		35		35		35		35		35	
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾	A ²⁾	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A
org. Säuren (mmol/l)	15	108	31,3	130	38	43	58	29	78	37	103	68
Milchsäure (mmol/l)	30	0,06	32,2	1,3	35,6	1,1	16,8	0	5	0,06	0,3	0
NH_4^+ (mmol/l)	38	44	76	82	105	114	118	133	108	130	145	176
NH_3 (% von NH_4^+)	0	0	0,1	0,1	0	1,4	0	4,3	2,2	6,65	1,8	7,75
pH	5,3	5,3	5,95	5,9	5,6	7,1	5,7	7,6	7,3	7,8	7,2	7,9

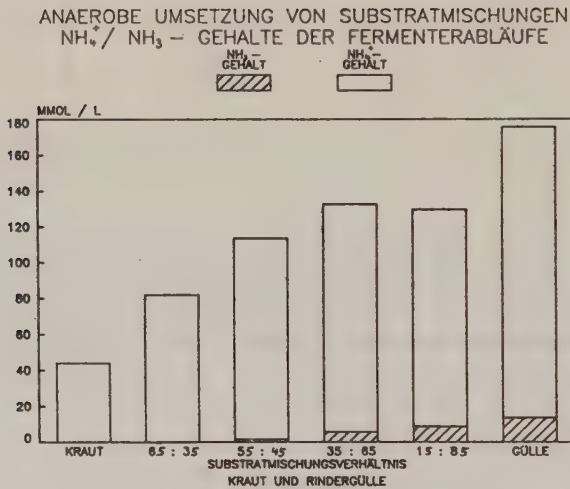
x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

1) Zulauf 2) Ablauf

Bei Güllegäransätzen und 15 % Krautanteil im Substrat wurden Acetat und Propionat im Verhältnis 1:2 im Fermenter gefunden; bei höheren Krautanteilen kehrte sich das Verhältnis um: Acetat und Propionat lagen dann im Verhältnis 2:1 vor.

Mit steigenden Güllegehalten im Substrat stieg auch der NH_4^+ -Gehalt in den Gäransätzen. Da der pH die gleiche Tendenz zeigte, nahm auch der Gehalt an freiem Ammoniak mit steigenden Güllegehalten zu; bei 15 % Krautanteil wurden 9 mmol NH_3 /l ermittelt (Abb. 56).

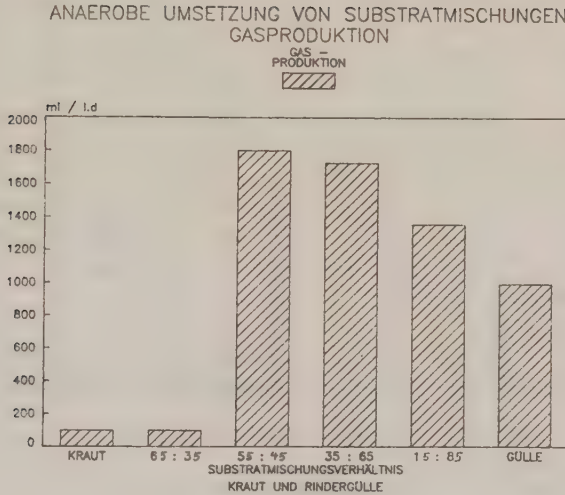
Abb. 56:



d. Gasausbeuten

Mit zunehmenden Anteilen von Kraut im Substrat wurden Steigerungen der Gasproduktion bis 1800 ml/d.l Fermenter (55 % Krautanteil) gefunden. Bei weiterer Steigerung des Krautanteils kam es zur Anreicherung organischer Säuren und infolge davon zum Erliegen der Gasproduktion (Abb. 57).

Abb. 57:



Im Vergleich zu Methanausbeuten von Gülle ($0,10 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_z$) und Kraut ($0,13$ bei laugestabilisierter Vergärung) war bei Mischungen beider Substrate eine deutliche Steigerung zu erzielen. Die höchste Ausbeute wurde bei Zusatz von 35% Kraut zu Gülle erzielt; bei 55% Krautanteil war zwar noch eine Steigerung der Gasproduktion möglich, infolge niedrigen Methangehaltes des Gases nahm die Methanausbeute jedoch nicht mehr zu (Tab. 38).

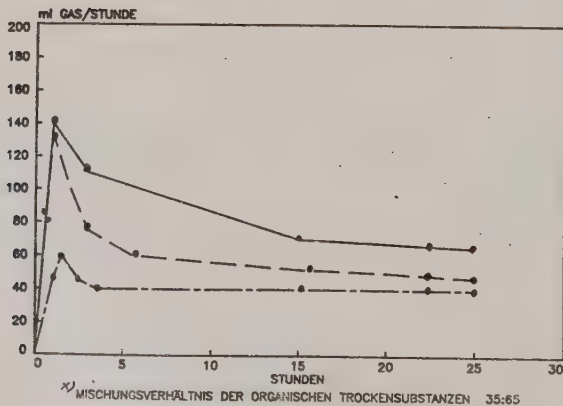
Tab. 38: Vergärung von Substratmischungen (Kraut und Rinder-
gülle)
Gasausbeuten in Abhängigkeit von Raumbelastung und
Substratmischungsverhältnis

	Kraut	65 : 35	55 : 45	35 : 65	15 : 85 ³⁾	Gülle
B _R (g oTS/l·d)	3,5	4,2	4,6	4,9	4,9	5,9
R _T (d)	10	10	10	10	10	10
Temp. (°C)	35	35	35	35	35	35
Gasproduktion (ml/d·l _F)	über- säuert	über- säuert	1800	1725	1355	990
ml Gas/g oTS _{Z1})	-	-	390	355	275	170
ml Gas/g oTS _{A2})	-	-	880	850	905	920
ml Gas/g oTS _{A2}) (inkl. org. Säuren)	-	-	895	780	775	770
Methangehalt (%)	-	-	60	66	70	61
m ³ CH ₄ /kg oTS _Z	-	-	0,23	0,23	0,19	0,10

- 1) zugegebener organischer Anteil (organische Trockensubstanz)
- 2) abgebauter organischer Anteil
- 3) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

Abb. 58:

GASBILDUNGSRATE NACH SUBSTRATZUGABE
TAGESVERLAUF KRAUT + GÜLLE 35 °C
KRAUT+GÜLLE 10 d KRAUT 10 d GÜLLE 10 d



Wie Abbildung 58 zeigt, wies die Substratmischung mit 35 % Krautanteil höhere Gasproduktionsraten im Verlauf eines Fütterungsintervalls auf als die Reinsubstrate. Unmittelbar nach Substratzugabe war ein Maximum der Gasproduktion sichtbar - vergleichbar der Gasproduktion von Kraut - und im weiteren Verlauf ein langsamer Abfall der Gasproduktion, vergleichbar den Gasproduktionsraten von Gülle. Demnach dominierte zu Beginn der Abbau leichtlöslicher Anteile von Kraut, während im weiteren Tagesverlauf das schwerabbaubare Material aus Gülle und Kraut die Gasrate bestimmte.

e. Entwässerungsverhalten

Infolge der ungünstigen Entwässerungseigenschaften von Gülle verschlechterte sich mit zunehmenden Güllegehalten im Substrat das Entwässerungsverhalten der Substratmischungen.

Die Abläufe der Fermenter zeigten - sowohl gemessen am CST als auch anhand des Faltenfilters - annähernd doppelt so ungünstige Entwässerungseigenschaften wie die Zuläufe (Tab. 39).

Tab. 39:

Vergärung von Substratmischungen (Kraut und Rindergülle)
Entwässerungsverhalten der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Kraut	65 : 35	55 : 45	35 : 65	15 : 85 ^{x)}	Gülle
B _R (g oTS/l·d)	3,5	4,2	4,6	4,9	4,9	5,9
R _T (d)	10	10	10	10	10	10
Temp. (°C)	35	35	35	35	35	35
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾ A ²⁾	Z A	Z A	Z A	Z A	Z A
CST-Wert (s)	1345 3000	1200 5000	3020 8220	3665 >20000	>20000 >20000	>20000 >20000
Faltenfilter (ml Filtrat/l nach 180 Minuten)	280 210	115 110	85 80	120 70	135 65	72 80

x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

1) Zulauf 2) Ablauf

f. Methanogene Keime

Bei der fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung wurde die größte Zahl methanogener Keime bei Vergärung einer Mischung mit 35 % Krautanteil gefunden, bei der auch die höchste Methanausbeute und die niedrigsten Säuregehalte gemessen wurden. Trotz gleich hoher Methanausbeute war bei 55 % Krautanteil in der Mischung die Zahl der methanogenen Keime deutlich verringert; in übersäuerten Gäransätzen wurden vor allem Coccen gefunden, die in ihrer Aktivität jedoch eingeschränkt waren, da in diesen Fermentern nur Gasproduktionen von max. 50 ml/l·d gemessen wurden (Tab. 40).

Tab. 40: Methanogene Organismen in Gäransätzen von Kraut/
Gülle-Mischungen

Gäransätze	Kraut	Kraut + Gülle				Gülle
		65:35	55:45	35:65	15:85 ^{x)}	
Sarcinen	-	-	0	0	++	+
Coccen	++	++	++	+++	+++	+
Stäbchen	+	+bis++	++	+++	++	+
Spirillen	-	-	0	++	+	++

^{x)} Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanz

4. Vergärung von 1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen

a. Anorganische und organische Summenparameter

Mit zunehmenden Gehalten an Gras in der Substratmischung wurden höhere Abbauraten der organischen Substanz beobachtet, wobei die höchste Abbaurate bei Gras ohne Zusatz von Gülle gemessen wurde (51 %); (Tab. 41 und Abb. 59).

Tab. 41:

Vergärung von Substratmischungen (Frühjahrsgras und Rindergülle)

	Frühjahrs- gras	72 : 28	64 : 36	46 : 54	22 : 78 ^{x)}	Rinder- gülle
B _R (g oTS/l·d)	5,0	5,2	5,3	5,5	5,7	5,9
R _T (d)	10	10	10	10	10	10
Temp. (°C)	35	35	35	35	35	35
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾ A ²⁾	Z A	Z A	Z A	Z A	Z A
TS-Gehalt (g/l)	59,3 34,3	62,4 38,0	62,8 40,0	60,0 49,0	69,1 54,2	71,4 64,0
Abbau (%)	42	39	36	26	22	16
oTS-Gehalt (g/l)	50,2 24,8	52,4 28,5	52,8 30,8	54,6 37,1	56,7 41,8	58,9 48,0
Abbau (%)	51	46	42	32	26	18
Fett-Gehalt (g/l)	2,2 1,8	2,7 1,6	2,9 1,7	3,2 1,9	3,8 2,6	4,3 3,0
Abbau (%)	18	41	40	40	32	28
Protein-Gehalt (g/l)	6,6 6,5	8,0 7,0	7,9 7,0	8,3 7,1	9,7 7,5	10,6 7,4
Abbau (%)	2	12	11	15	23	25
Kohlenhydrat-Gehalt (g/l)	41,4 16,5	41,7 19,9	42,0 22,1	43,1 28,1	43,2 31,7	44,0 37,0
Abbau (%)	60	52	47	35	27	16

x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

1) Zulauf 2) Ablauf

Die Bestandteile der organischen Substanz zeigten unterschiedliches Abbauverhalten. Während der Proteinabbau mit zunehmenden Grasanteilen zurückging (von 25 % bei Gülle auf 2 % bei Gras), stieg umgekehrt der Abbau der Kohlenhydrate an (von 16 % bei Gülle auf 60 % bei Gras).

Der Fettabbau stieg, ausgehend von Gülle, auf 40 % an und blieb konstant auf diesem Niveau; erst bei Vergärung von Gras ohne Zusätze von Gülle sank der Fettabbau auf 18 % (Tab. 41 und Abb. 60).

Abb. 59:

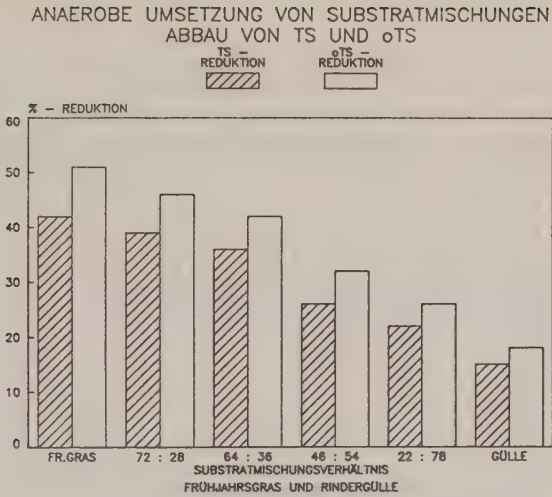
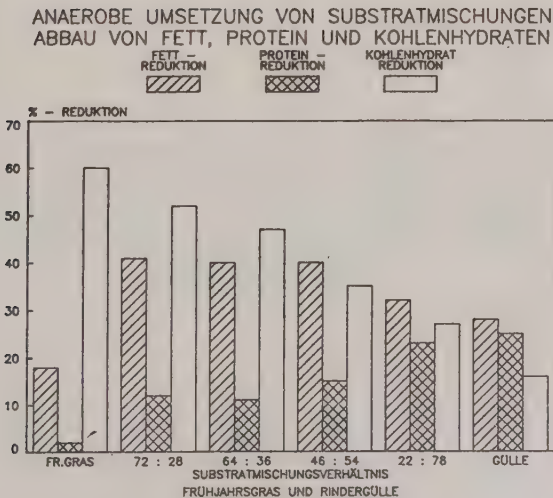


Abb. 60:

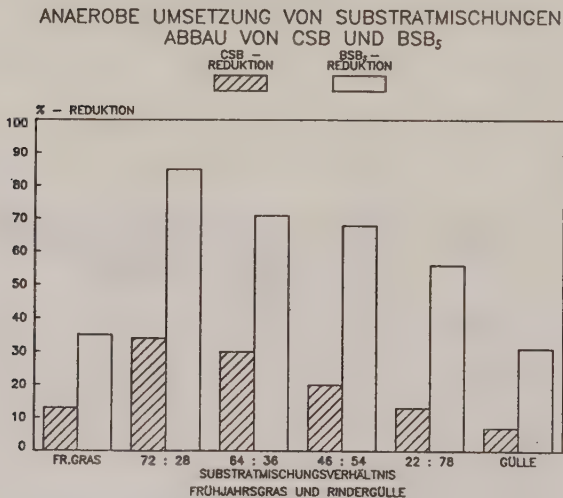


b. CSB- und BSB₅-Abbau; CNP-Gehalte

CSB- und BSB₅-Abbau stiegen mit zunehmenden Grasanteilen in der Substratmischung an. Ein Maximum des Abbaus war bei einem Anteil von 72 % Gras festzustellen, wobei ein CSB-Abbau von 34 % und ein BSB₅-Abbau von 85 % ermittelt wurde.

Bei Vergärung von reinem Gras sanken CSB- und BSB₅-Abbau - infolge Anreicherung organischer Säuren im Fermenter - deutlich ab (Abb. 61 und Tab. 42).

Abb. 61:



Tab. 42:

Vergärung von Substratmischungen (Frühjahrsgras und Rindergülle)
CSB₅-, BSB₅- und CNP-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Frühjahrs- gras	72 : 28	64 : 36	46 : 54	22 : 78 ^{x)}	Rindergülle
B _R (g cTS/l.d)	5,0	5,2	5,3	5,5	5,7	5,9
R _T (d)	10	10	10	10	10	10
Temp. (°C)	35	35	35	35	35	35
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾ A ²⁾	Z A	Z A	Z A	Z A	Z A
CSB (g O ₂ /l)	47,3 41,2	54,3 35,8	56,1 39,3	61,3 49,0	68,3 59,4	75,3 69,9
Abnahme (%)	13	34	30	20	13	7
BSB ₅ (g O ₂ /l)	18,7 12,2	22,3 3,3	20,4 6,0	18,0 5,7	17,8 7,9	17,3 12,0
Abnahme (%)	35	85	71	68	56	31
TOC (g C/l)	17,5 13,5	18,0 10,6	19,5 11,1	20,5 12,1	20,9 12,7	22,1 14,1
N _{Kj} (g N/l)	1,36 1,36	2,02 2,02	2,13 2,13	2,54 2,54	3,18 3,18	3,73 3,73
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	290 290	400 400	450 450	550 550	680 680	770 790
C/N-Verhältnis	12,5 9,6	9,0 5,3	9,2 5,3	8,1 4,8	6,5 4,0	6,0 3,1

x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

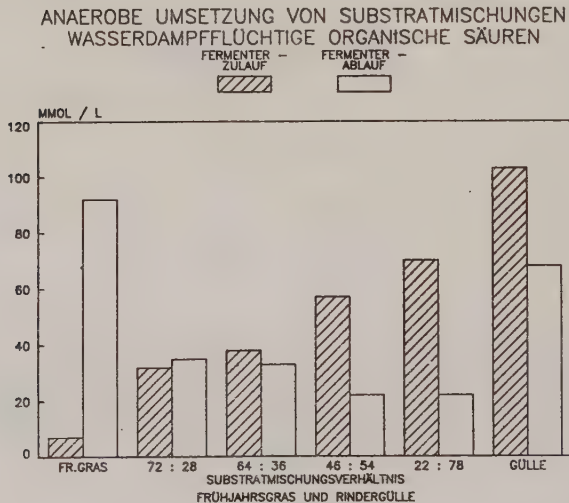
1) Zulauf 2) Ablauf

Das Nährstoffverhältnis in den Substratmischungen war aus-
geglichen. Mit zunehmendem Grasgehalt erhöhte sich das C/N-
Verhältnis im Zulauf von 6,5 (22 % Gras) auf 9,0 (72 %
Gras).

c. Organische Säuren, NH_4^+ -Gehalte und pH-Werte

Bei überwiegenden Anteilen von Gülle in den Substratmischungen wurden niedrige Säureniveaus in den Fermenterabläufen festgestellt. Mit zunehmendem Grasanteil stiegen die Säuregehalte an, wobei sich bei 72 % Gras ein Säureniveau einstellte, das über dem Zulauf-Niveau lag, wobei sich der Fermenter noch im steady-state befand. Bei Vergärung vom 1. Grasschnitt ohne Güllezusatz kam es zur Anreicherung wasserdampfflüchtiger Säuren; steady-state-Bedingungen wurden hier nicht erreicht (Abb. 62 und Tab. 43).

Abb. 62:



Tab. 43:

Vergärung von Substratmischungen (Frühjahrsgras und Rindergülle)
Organische Säuren, NH_4^+ und pH-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Frühjahrs- gras		72 : 28		64 : 36		46 : 54		22 : 78 ^{x)}		Rindergülle	
B _R (g oTS/l.d)	5,0		5,2		5,3		5,5		5,7		5,9	
R _T (d)	10		10		10		10		10		10	
Temp. (°C)	35		35		35		35		35		35	
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾ A ²⁾		Z A		Z A		Z A		Z A		Z A	
org. Säuren (mmol/l)	7	92	32	35	38	33	57	22	70	22	103	68
Milchsäure (mmol/l)	22,2	1,1	20,2	0,3	17,8	0,2	13,3	0,3	6,7	0,2	0,3	0
NH ₄ ⁺ (mmol/l)	21	23	53	64	62	72	86	101	116	140	145	176
NH ₃ (% von NH ₄ ⁺)	0,2	0	0,2	2,2	0,1	2,8	1,8	5,4	1,8	5,4	1,8	7,75
pH	6,25	5,0	6,1	7,3	5,9	7,4	7,2	7,7	7,2	7,7	7,2	7,9

x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

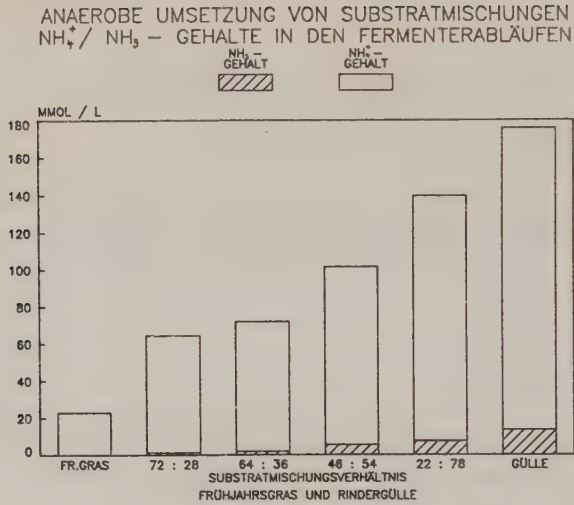
1) Zulauf 2) Ablauf

Mit zunehmendem Grasanteil stieg der Milchsäuregehalt im Substrat an; das Lactat wurde in allen Gäransätzen nahezu vollständig abgebaut.

Neben Acetat und Propionat waren andere wasserdampfflüchtige Fettsäuren in den Gäransätzen nur in Spuren zu finden.

Bei Fermentationen von reiner Gülle und 22 % Graszusatz zu Gülle betrug das Acetat-Propionat-Verhältnis 1:2. Bei Fermentationen mit 46 % bzw. 64 % Gras in der Mischung war nahezu kein Propionat meßbar; das Verhältnis Acetat zu Propionat betrug hier ca. 20:1. Bei höheren Grasanteilen in der Mischung (72 %) kam es zur Anreicherung von Propionsäure; das Verhältnis Acetat zu Propionat betrug hier 2:1.

Abb. 63:

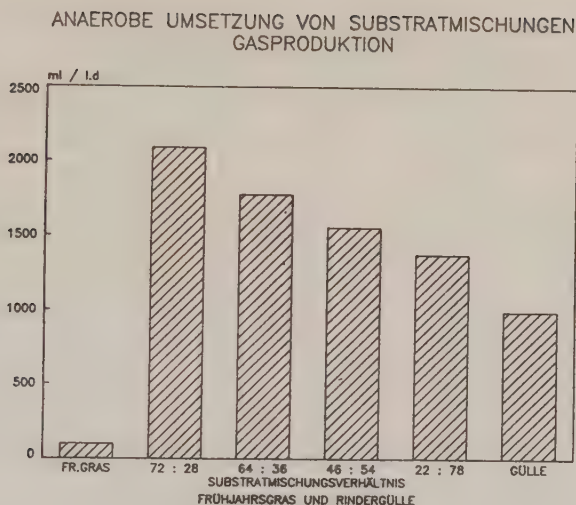


Die NH_4^+ -Gehalte in den Gäransätzen sanken mit zunehmenden Grasanteilen im Substrat. Freies Ammoniak war nur bei Gülle und 22 % Grasanteil in nennenswerten Mengen vorhanden (Abb. 63).

d. Gasausbeuten

Mit zunehmenden Grasanteilen in den Mischungen war eine Steigerung der Gasproduktion im Fermenter gegeben, wobei das Maximum der Gasproduktion mit 2090 ml/l·d bei 72 % Grasanteil erreicht wurde. Bei Vergärung von reinem Gras kam es zur Versäuerung des Fermenters, die Gasproduktion fiel auf ca. 100 ml/l·d (Tab. 44 und Abb. 64).

Abb. 64:



Trotz des hohen Säureniveaus im Gäransatz wurde die höchste Methanausbeute bei einem Anteil von 72 % Gras im Substrat ermittelt. Auch bei geringeren Grasanteilen wurden vergleichbar hohe Methanausbeuten erzielt, wobei der Methan-gehalt des Gases mit zunehmendem Güllegehalt der Mischung stieg. Bei Vergärung vom 1. Grasschnitt unter Laugezugabe wurden Methanausbeuten von $0,19 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_Z$ bestimmt; die Zugabe von 30 % Gülle zu Gras bewirkte einen Anstieg der Ausbeute auf $0,22 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_Z$.

Tab. 44: Vergärung von Substratmischungen (Frühjahrsgras und Rindergülle)

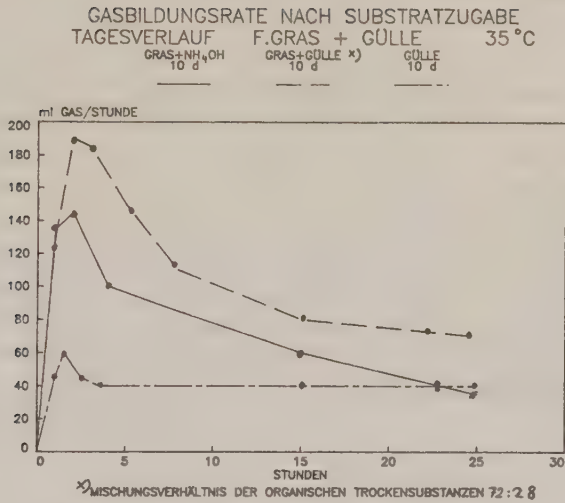
Gasausbeuten in Abhängigkeit von Raumbelastung und Substratmischungsverhältnis

	Frühjahrs- gras	72 : 28	64 : 36	46 : 54	22 : 78 ³⁾	Rinder- gülle
B_R (g oTS/l·d)	5,0	5,2	5,3	5,5	5,7	5,9
R_T (d)	10	10	10	10	10	10
Temp. (°C)	35	35	35	35	35	35
Gasproduktion (ml/d·l _F)	über- säuert	2090	1775	1555	1375	990
ml Gas/g oTS _{Z1})	-	400	335	285	240	170
ml Gas/g oTS _{A2})	-	875	805	890	920	920
ml Gas/g oTS _{A2}) (inkl. org. Säuren)	-	880	795	795	770	770
Methangehalt (%)	-	55	56	64	67	61
m ³ CH ₄ /kg oTS	-	0,22	0,19	0,18	0,16	0,1

- 1) zugegebener organischer Anteil (organische Trockensubstanz)
- 2) abgebauter organischer Anteil
- 3) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

Abbildung 65 zeigt die Gasbildung im Fermenter innerhalb eines Fütterungsintervalls; aufgetragen ist die Gasbildung einer Mischung mit 72 % Grasanteil im Vergleich zur Gasbildung aus Gülle und Gras (unter Laugezusatz). Das Maximum der Gasbildung aus der Mischung war eine Stunde nach Substratzugabe erreicht und überstieg die Maxima von Gras und Gülle. Während bei reiner Grasfermentation die Gasproduktion zum Ende des Fütterungsintervalls hin deutlich absank, war bei der Mischung ein Abflachen der Kurve erkennbar, wobei anzunehmen ist, daß das gebildete Gas gegen Ende des Intervalls aus schwerabbaubaren Anteilen der Gülle stammte.

Abb. 65:



e. Entwässerungsverhalten

Mit zunehmenden Gehalten an Gülle in den Substratmischungen war eine Verschlechterung der Entwässerbarkeit festzustellen. Die Abläufe der Fermenter wiesen dabei sogar durchweg schlechteres Entwässerungsverhalten auf als die entsprechenden Zuläufe (Tab. 45).

Tab. 45:

Vergärung von Substratmischungen (Frühjahrsgras und Rindergülle)
Entwässerungsverhalten der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Frühjahrs- gras	72 : 28	64 : 36	46 : 54	22 : 78 ^{x)}	Rindergülle
B _R (g oTS/l.d)	5,0	5,2	5,3	5,5	5,7	5,9
R _T (d)	10	10	10	10	10	10
Temp. (°C)	35	35	35	35	35	35
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾ A ²⁾	Z A	Z A	Z A	Z A	Z A
CST-Wert (s)	580 3700	1300 2850	3500 5500	>20000 >20000	>20000 >20000	>20000 >20000
Absetzprobe 24 h (ml Überstand/l)	800 600	810 500	820 400	. .	. .	0 24
Faltenfilter (ml Filtrat/l nach 180 Minuten)	420 220	100 175	105 115	95 40	55 35	72 51

x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanz

1) Zulauf 2)Ablauf

f. Methanogene Keime

Wie Tabelle 46 zeigt, waren alle Gruppen methanogener Organismen bei Gäransätzen von Gras/Gülle-Mischungen in großer Zahl vorhanden. Ab 64 % Grasanteil war eine Ver-ringerung der Coccen festzustellen und Spirillen im Fer-menter waren verschwunden.

Im versäuerten Gäransatz, ausschließlich beschickt mit Gras, wurden nur Coccen und Stäbchen gefunden, die in ihrer Aktivität jedoch stark eingeschränkt waren, da eine Gasproduktion von maximal 100 ml/l.d gemessen wurde.

Tab. 46: Methanogene Organismen in Gäransätzen von 1.Grasschnitt/Gülle-Mischungen

Gäransatz	1.Grasschnitt + Gülle						Gülle
	1.Grasschnitt	72:28	64:36	46:54	22:78 ^{x)}		
Sarcinen	-	+bis++	+bis++	++	++	+	
Coccen	++	++	++	++bis	++bis	+	
Stäbchen	++	++bis	++bis	+++	+++	+	
Spirillen	-	-	-	+bis++	+bis++	++	

^{x)} Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

5. Vergärung des Gemisches von Herbstgras und Rindergülle

a. Anorganische und organische Summenparameter

Herbstgras und Rindergülle wurden im Verhältnis 30:70 ihrer organischen Trockensubstanzen miteinander gemischt und vergoren.

Unter steady-state-Bedingungen im Fermenter wurden - bei 10-tägiger Aufenthaltszeit - 30 % der organischen Substanz der Mischung abgebaut gegenüber 18 % der Gülle und 42 % des 2. Grasschnittes; bei letzterem war jedoch nur unter Zusatz von Laugen ein steady-state zu erreichen (Tab. 47 und Abb. 66).

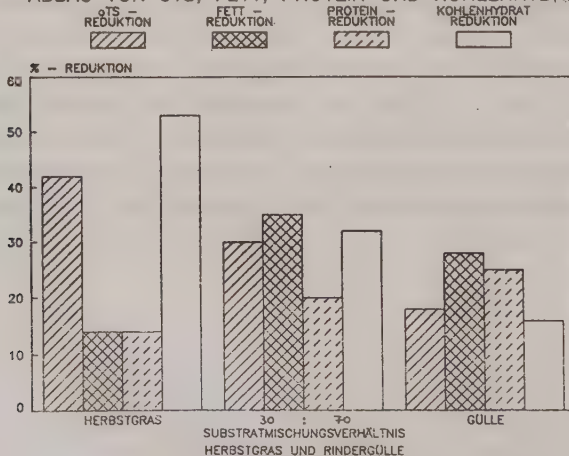
Tab. 47: Vergärung von Substratmischungen (Herbstgras und Rindergülle)
Anorganische und organische Summenparameter der Fermenterzulaufe
und -abläufe

	Herbst- gras	30 : 70 ^{x)}	Rindergülle
B _R (g oTS/l·d)	2,6	4,9	5,9
R _T (d)	10	10	10
Temp. (°C)	35	35	35
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾ A ²⁾	Z A	Z A
TS-Gehalt (g/l)	28,9 19,0	57,4 43,0	71,4 60,8
Abbau (%)	34	25	15
oTS-Gehalt (g/l)	25,7 15,0	49,3 34,5	58,9 48,2
Abbau (%)	42	30	18
Fett-Gehalt (g/l)	2,2 1,9	4,0 2,6	4,3 3,1
Abbau (%)	14	35	28
Protein-Gehalt (g/l)	5,1 4,4	8,5 6,8	10,6 7,9
Abbau (%)	14	20	25
Kohlenhydrat-Gehalt (g/l)	18,4 8,7	36,8 25,1	44 37,2
Abbau	53	32	16

^{x)} Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

1) Zulauf 2) Ablauf

Abb. 66: ANAEROBE UMSETZUNG VON SUBSTRATMISCHUNGEN
ABBAU VON oTS, FETT, PROTEIN UND KOHLENHYDR.



Der Kohlenhydratabbau stieg - ausgehend von Rindergülle - zu Gras hin an, während gleichzeitig der Proteinabbau zurückging. Das Maximum des Fettabbaus wurde in der Substratmischung gemessen (35 %), während bei Vergärung von Gras ohne Güllezusatz nur 14 % Abbau festgestellt wurden (Abb. 66).

b. CSB- und BSB₅-Abbau; CNP-Gehalte

CSB und BSB₅ wiesen die höchsten Abnahmeraten bei der Vergärung der Substratmischung auf, wobei nahezu doppelt so hohe BSB₅-Elimination gemessen wurde wie bei Gülle oder 2. Grasschnitt.

Das Nährstoffverhältnis in der Mischung war ausgeglichen, wobei, wie das niedrige C/N-Verhältnis zeigt, Stickstoff im Überschuß vorhanden war (Tab. 48).

Tab. 48:

Vergärung von Substratmischungen (Herbstgras und Rindergülle)
CSB-, BSB₅- und CNP-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Herbstgras	30 : 70 ^{x)}		Rindergülle	
B _R (g oTS/l.d)	2,6	4,9		5,9	
R _T (d)	10	10		10	
Temp. (°C)	35	35		35	
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾ A ²⁾	Z	A	Z	A
CSB (g O ₂ /l)	29,9 23,5	54	41,1	75,3	69,9
Abnahme (%)	21	24		7	
BSB ₅ (g O ₂ /l)	11,5 6,4	15,0	4,0	17,3	12,0
Abnahme (%)	44	73		31	
TOC (g C/l)	12,7 7,0	18,7	11,2	22,1	14,1
N _{KJ} (g N/l)	1,1 1,1	2,44	2,44	3,73	3,73
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	135 135	470	470	770	790
C/N-Verhältnis	11,7 6,4	7,7	4,6	6,0	3,1

x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

c. Organische Säuren, NH_4^+ -Gehalte und pH-Werte

Trotz hoher Gehalte wasserdampfgefährlicher Säuren in den Substratmischungen stellte sich ein sehr niedriges Säure-niveau (3,3 mmol/l) im Fermenter ein; während bei Rinder-gülle unter steady-state-Bedingungen ein Säureniveau von 68 mmol/l keinen Einfluß auf die Gasbildung hatte, kam es bei der Vergärung des Grasschnitts infolge fehlender Pufferung zur Anreicherung von Säuren und zum Absinken des pH-Wertes.

Der Gäransatz des Mischsubstrats war durch NH_4^+ ausreichend gepuffert und wies ständig pH-Werte über 7,0 auf. Freies Ammonium (2,7 mmol/l) hatte bei der Vergärung der Mischung keinen störenden Einfluß auf den Gärverlauf. Das Verhält-nis Acetat zu Propionat war in den Gäransätzen von Gülle wie 2. Grasschnitt 1:2, bei der Vergärung der Substrat-mischung betrug das Verhältnis 4:1 (Tab. 49).

Tab. 49:

Vergärung von Substratmischungen (Herbstgras und Rindergülle)
Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte der Fermentersuläufe und -abläufe

	Herbstgras	30 : 70 ^{x)}		Rindergülle	
B_R (g oTS.d)	2,6	4,9		5,9	
R_T (d)	10	10		10	
Temp. (°C)	35	35		35	
Fermentersulauf/ -ablauf	Z ¹⁾ A ²⁾	Z	A	Z	A
org. Säuren (mmol/l)	3,3 78	53	3,3	103	68
Milchsäure (mmol/l)	24,4 0,7	12,2	0,6	0,3	0
NH_4^+ (mmol/l)	20 28	77	96	145	176
NH_3 (% von NH_4^+)	0 0,1	0,1	2,8	1,8	7,75
pH	5,3 5,8	6,1	7,4	7,2	7,9

x) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

1) Zulauf 2) Ablauf

d. Gasausbeuten

Die Gasproduktion der Substratmischung überstieg die der Rindergülle, der Methangehalt des Gases war dagegen niedriger. Die Methanausbeute aus der Substratmischung war höher als bei Rindergülle, lag jedoch unter der Ausbeute, die sich bei Vergärung von Herbstgras unter Laugezugabe erzielen ließ ($0,19 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_Z$); (Tab. 50).

Tab. 50: Vergärung von Substratmischungen (2. Grasschnitt und Rindergülle) - Gasausbeuten

	Herbstgras	30 : 70 ³⁾	Rindergülle
B_R (g oTS/l·d)	2,6	4,9	5,9
R_T (d)	10	10	10
Temp. (°C)	35	35	35
Gasproduktion (ml/d·l _p)	übersäuert	1385	990
ml Gas/g oTS _{Z1})	-	275	170
ml Gas/g oTS _{A2})	-	930	920
ml Gas/g oTS _{A2}) (inkl. org. Säuren)	-	775	770
Methangehalt (%)	-	56	61
$\text{m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}$	-	0,16	0,10

- 1) zugegebener organischer Anteil (organische Trockensubstanz)
- 2) abgebauter organischer Anteil
- 3) Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

e. Entwässerungsverhalten

Bedingt durch die schlechte Entwässerbarkeit von Rindergülle war die Entwässerbarkeit der Substratmischung sehr gering. Der Fermenterablauf wies dagegen - besonders hinsichtlich des Absetzverhaltens - deutlich bessere Entwässerungseigenschaften auf als das unvergorene Material (Tab. 51).

Tab. 51:

Vergärung von Substratmischungen (Herbstgras und Rindergülle)
Entwässerungsverhalten der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Herbstgras		30 : 70 ^{x)}		Rindergülle	
B _R (g oTS/l·d)	2,6		4,9		5,9	
R _T (d)	10		10		10	
Temp. (°C)	35		35		35	
Fermenterzulauf/ -ablauf	Z ¹⁾	A ²⁾	Z	A	Z	A
CST-Wert (s)	85	1750	> 20000	4830	> 20000	> 20000
Absetzprobe 24 h (ml Überstand/l)	580	550	220	600	0	280
Faltenfilter (ml Filtrat/l nach 180 Minuten)	590	300	90	100	72	80

^{x)} Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

1) Zulauf 2) Ablauf

f. Methanogene Keime

Methanogene Spirillen, Stäbchen und Sarcinen wurden im Gäransatz der Substratmischung in gleicher Zahl gefunden wie beim Gäransatz von Rindergülle; die Zahl der methanogenen Coccen war dagegen deutlich erhöht (Tab. 52).

Tab. 52: Methanogene Organismen in Gäransätzen von
2. Grasschnitt/Gülle-Mischungen

Gäransätze	2. Grasschnitt	2. Grasschnitt+Gülle 30 : 70 ^{x)}	Gülle
Sarcinen	0	+	+
Coccen	++	+++	+
Stäbchen	+	+	+
Spirillen	-	++	++

^{x)} Mischungsverhältnis der organischen Trockensubstanzen

6. Vergleichende Betrachtung der Vergärung von Substrat- mischungen

Die Vergärung von Klärschlamm mit Kraut in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen brachte eine Verbesserung des Abbaus von CSB, BSB₅ und organischer Substanz mit zunehmenden Anteilen von Kraut in der Mischung. Bei 70 % Krautanteil waren Abbau und Gasproduktion

deutlich höher als bei Gäransätzen der Reinsubstanzen, wobei gleichzeitig ein niedriges Säureniveau (1 mmol/l) in diesem Gäransatz gemessen wurde. Bedingt wurden die hohen Ausbeuten durch hohe Protein- und Fettabnahmen - vergleichbar denen von Klärschlamm - und gleichzeitig hohe Abbauraten der Kohlenhydrate aus dem Kraut, wobei durch die Pufferkapazität des Klärschlammes und durch Bildung von NH_4^+ aus Proteinen ein Absinken des pH-Wertes und damit eine Hemmung der Gasproduktion verhindert wurde. Ein Anteil von 5 % Klärschlamm am Substrat genügte nicht für hinreichende Pufferung; der Gäransatz versäuerte, und die Gasproduktion kam zum Erliegen.

Ähnlich gut ließ sich Kraut mit Gülle vergären, wobei in der Mischung infolge hoher Säuregehalte in der Gülle maximal nur 55 % Kraut zugesetzt werden durften, um noch stabile Fermentationen zu erzielen.

Bei diesem Krautanteil wurde der höchste Abbau an organischer Substanz und die höchste Gasproduktion gemessen; infolge eines höheren Säureniveaus in diesem Gäransatz ging jedoch der Abbau von CSB und BSB₅ zurück, Fett- und Proteinabbau waren vermindert und die Methanausbeute war nicht höher als bei 35 % Krautanteil im Substrat. Mit $0,23 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_Z$ überstieg die Methanausbeute deutlich die bei Kraut (0,13) und Gülle (0,10) bei gleicher Retentionszeit erzielbaren Werte.

Bei Vergärung des 1. Grasschnittes mit Gülle zeigte sich, daß - im Vergleich zu Kraut - auch mit höheren Zusätzen an Gras noch stabile Fermentationen möglich waren.

Der höchste Abbau an organischer Substanz, CSB und BSB₅, ebenso wie die höchsten Gasproduktionsraten und Methanausbeuten, wurden bei Gäransätzen mit 72 % Gras erzielt. Das Säureniveau in den Fermentern stieg mit zunehmendem Grasanteil; bei 72 % Grasanteil war das Säureniveau des Gäransatzes höher als das des Substrates, doch wurde noch ein steady-state-Zustand erzielt.

Die Ergebnisse der Vergärung von 2. Grasschnitt mit Gülle reißen sich in die Ergebnisse der 1. Grasschnitt/Gülle-Mischungen ein. Wie auch bei Vergärung von 1. und 2. Grasschnitt unter Zusatz von Laugen weichen Abbauwerte und Gasausbeuten der beiden Grasschnitte nicht voneinander ab.

Die Ergebnisse der Vergärung von Substratmischungen legen nahe, daß - anders als von Hills (1979) berichtet - das C/N-Verhältnis nicht allein zur Beurteilung einer möglichen Fermentation herangezogen werden kann. So war bei Kraut/Rindergülle-Mischungen bei einem C/N-Verhältnis von 9,5 kein steady-state erzielbar, während bei Kraut/Klärschlamm-Mischungen bei einem C/N-Verhältnis von 10,6 stabile Fermentationen möglich waren. Mitentscheidend dürfte

für eine mögliche Vergärung die Art der C-Quelle sein; bei leichtabbaubaren Kohlenhydraten bzw. hohen Säuregehalten in Substraten sind niedrigere C/N-Verhältnisse von Vorteil.

Bei allen Fehlgärungen - Gras/Gülle-Mischungen eingeschlossen - war letztlich eine rasche Säureproduktion ohne ausreichende Pufferkapazität des Gäransatzes maßgebliche Ursache.

Weder Ammonium noch freier Ammoniak lagen in diesen Fällen in kritischer Konzentration vor; Ammonium war im Gegenteil - bedingt durch einen Rückgang des Proteinabbaus bei Anreicherung organischer Säuren - deutlich verringert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß stabile Gärungen bei Mischungen von kohlenhydratreichen Substanzen (Kraut, Gras) mit Substanzen mit hoher Pufferkapazität (Klärschlamm, Gülle) erzielbar sind, wobei bei günstigem Mischungsverhältnis gleich hohe oder höhere Abbauraten und Methanausbeuten möglich sind als bei Vergärung der Reinsubstanzen, wobei die Vergärung von Kraut und Gras andernfalls nur unter Zudosierung von Lauge oder Teilrückführung des Faulwassers (Baader, 1982) möglich wäre.

E. Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm

Mit der Erkenntnis, daß die Methanbildung aus komplexen Substraten über einen Mehrstufenprozeß erfolgt, setzten Überlegungen ein, Säurebildungsphase und Methanbildungsphase voneinander zu trennen, um den verschiedenen Bakteriengruppen optimale Bedingungen zu schaffen. Anknüpfend an die Beobachtung, daß Säurebildner kürzere Generationszeiten als methanogene Organismen aufweisen, wurde von Fan et al. (1973) empfohlen, für die 2. Phase des Faulprozesses eine etwa 10 mal höhere hydraulische Retentionszeit zu wählen wie für die 1. (Säure-)Phase. Fan et al. (1973) gingen dabei ebenso wie Ghosh und Pohland (1974) bei ihren Modellbetrachtungen der Phasentrennung im anaeroben Abbau von der damaligen Vorstellung eines Zweiphasensystems (Säurebildung und Methanbildung) aus, wobei sie die Methanbildung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Gesamtabbau ansahen. Dies trifft für leicht hydrolysierbare Substanzen, wie z.B. Glucose, zu (Ghosh and Klass, 1975); für schwerhydrolysierbare Substanzen, wie z.B. Cellulose, kann jedoch die Hydrolysestufe geschwindigkeitsbestimmend sein (Ghosh und Klass 1978), so daß sich hydrolytische und methanogene Organismen nicht trennen lassen. Neuere Erkenntnisse, die von einer Beteiligung zahlreicher Bakteriengruppen und Bildung mehrerer Zwischenprodukte ausgehen, lassen eine Phasentrennung - zumindest bei komplexen Substraten - schwierig erscheinen (Kandler, 1983), wobei besonders ein Punkt gegen eine mögliche Phasentrennung spricht: Hohe Wasserstoffpartialdrücke - die infolge Fehlens der Methanbakterien in der Säurestufe zu erwarten sind - führen zur Hemmung des Abbaus höhermolekularer Verbindungen, wobei dann anstelle des von Methanosarcinen verwertbaren Acetats reduzierte Verbindungen entstehen. So wurden bei Vergärung von Glucose von Cohen et al. (1979) hohe Wasserstoffkonzentrationen in der Säurestufe gefunden neben hohen Konzentrationen an Buttersäure (Verhältnis Acetat zu Butyrat ca. 1:2) und bei Versu-

chen. von Mudrack und Kunst (1982) hohe Konzentrationen an Buttersäure und Propionsäure in der Säurestufe ermittelt. Nach den bisher gemachten Erfahrungen mit zweistufigen Gärreaktoren sprechen nach Verstraete (1983) augenblicklich folgende Argumente für bzw. gegen die Phasentrennung:

Vorteile

- Säurebildner und methanogene Organismen können unter optimalen Bedingungen gehalten werden
- Die Kontrolle des Prozesses ist besser möglich; zusätzlich sind die methanogenen Organismen gegen Belastungen mit Hemmstoffen besser geschützt.
- Die erste Phase erlaubt - zumindest teilweise - die Entfernung von H_2S , wodurch qualitativ hochwertiges Gas entsteht.

Nachteile

- Bei Substraten, die langsam hydrolisiert werden, ist es nicht möglich, mittels der hydraulischen Retentionszeit hydrolytische und methanogene Bakterien zu trennen. In diesen Fällen wird die Säurephase automatisch als Methanbildungsphase wirken.
- Bau und Kontrolle zweier Reaktoren ist teurer als einstufiger Fermenter.
- Das abgeführte Gas aus der ersten Phase bedeutet einen Energieverlust und schafft Geruchsprobleme.

1. Eigene Untersuchungen

Für eigene Versuche zur zweistufigen Verfahrensweise wurden zwei komplexe Substrate gewählt:

- Frische Rindergülle aus einem Bullenmastbetrieb
- eine Mischung aus Primär- und Überschußschlamm einer Kläranlage.

Bei Rindergülle wurde für die erste Stufe eine hydraulische Retentionszeit von zwei Tagen gewählt, die durch tägliches Austauschen von 50 % des Fermenterinhalt es erzielt wurde: bei Klärschlamm wurde ein Tag Aufenthaltszeit in der ersten Stufe gewählt, was durch täglich dreimaliges Austauschen von je 33 % des Fermenterinhalt es erzielt wurde.

Die hydraulische Retentionszeit der zweiten Stufe betrug bei Rindergülle 20 Tage, bei Klärschlamm 7 bzw. 10 Tage, wobei die Retentionszeit durch einmal täglichen Austausch einer entsprechenden Menge des Fermenterinhalt es geregelt wurde; einstufige Kontrollfermenter mit gleichen Retentionszeiten wurden parallel dazu betrieben.

a. Anorganische und organische Summenparameter

Tabelle 53 zeigt die Zu- und Ablaufgehalte an organischer Substanz bei 1. Stufe, 2. Stufe und Kontrollfermenter (einstufig). Der angegebene prozentuale Abbau beim Ablauf der zweiten Stufe gibt den Gesamtabbau (Summe des Abbaus aus 1. und 2. Stufe) wieder.

Tab. 53: Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm

Anorganische und organische Summenparameter der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Rindergülle				Klärschlamm							
	37,5	3,4	3,75		32,0	4,0	4,6		32,0	2,8	3,2	
B_R (g oTS/l·d)	2	20	20		1	7	7		1	10	10	
R_T (d)	35	35	35		35	35	35		35	35	35	
Temp. (°C)												
Fermenterzulauf/-ablauf	1)	2)	3)	4)	1)	2)	3)	4)	1)	2)	3)	4)
TS-Gehalt (g/l)	95,0	87,0	62,8	62,9	43,8	41,7	28,3	30,6	43,8	41,1	28,1	28,5
Abbau (%)	8	34	34		5	35	30		5	36	35	
oTS-Gehalt (g/l)	75,0	68,0	45,4	45,9	32,0	28,2	16,3	16,9	32,0	28,0	15,1	15,4
Abbau (%)	9	39	39		12	49	47		12	53	52	
Fett-Gehalt (g/l)	5,8	5,8	2,8	2,8	6,5	6,5	3,0	3,0	6,5	6,5	2,9	3,0
Abbau (%)	0	52	52		0	54	54		0	55	54	
Protein-Gehalt (g/l)	11,6	10,4	7,9	8,0	12,1	9,6	5,1	6,0	12,1	9,6	4,4	4,7
Abbau (%)	10	32	31		21	58	50		21	64	61	
Kohlenhydrat-Gehalt (g/l)	57,6	51,8	34,7	35,1	13,4	12,1	8,2	7,9	13,4	11,9	7,8	7,7
Abbau (%)	10	40	39		10	39	41		11	42	43	

1) Zulauf (Substrat)

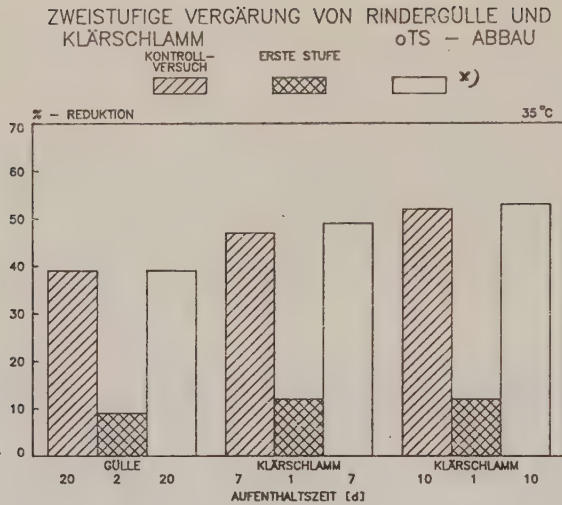
2) Ablauf 1. Stufe

3) Ablauf 2. Stufe

4) Ablauf Kontrolle

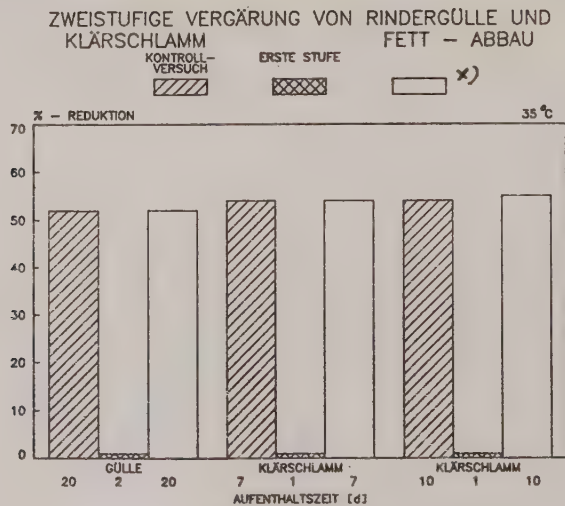
Wie Abb. 67 zeigt, war der Gesamtabbau bei einstufiger wie zweistufiger Prozeßführung gleich; in der Säurestufe wurden lediglich 12 % (Klärschlamm) bzw. 9 % (Rindergülle) der organischen Substanz abgebaut.

Abb. 67:



X) Summe des Abbaus der 1. und 2. Stufe

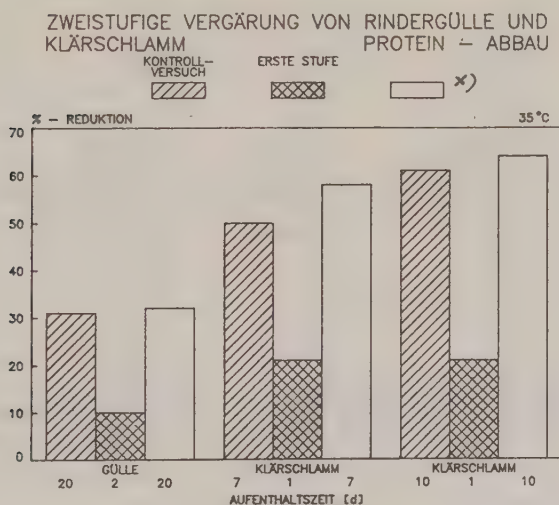
Abb. 68:



X) Summe des Abbaus der 1. und 2. Stufe

Erwartungsgemäß wurde infolge hoher organischer Belastung und hoher Fettsäurekonzentrationen in der ersten Stufe kein Fettabbau festgestellt; bei Rindergülle wie Klärschlamm erfolgte in der zweiten Stufe der Fermenter gleich hoher Fettabbau wie bei einstufigem Betrieb (Abb. 68).

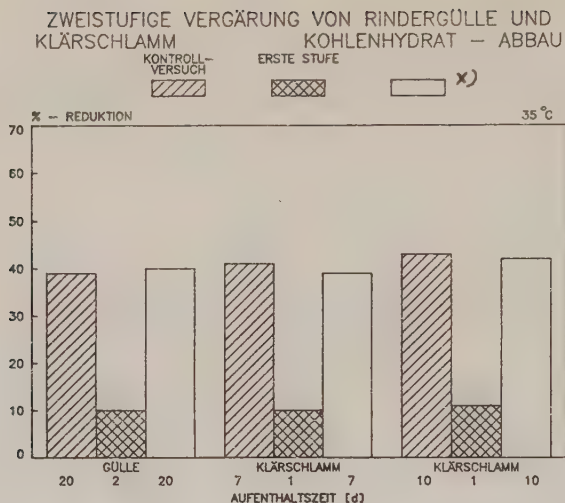
Abb. 69:



x) Summe des Abbaus der 1. und 2. Stufe

Während bei Rindergülle in der Säurestufe lediglich 10 % der Proteine abgebaut wurden, waren bei Klärschlamm über 20 % bei eintägiger Haltezeit in der ersten Stufe abbau- bar; bei Klärschlamm kam es - bei zweistufiger Betriebs- weise - zu einem insgesamt höheren Proteinabbau (Abb. 69).

Abb. 70:



x) Summe des Abbaus der 1. und 2. Stufe

Kohlenhydrate wurden bei Rindergülle wie Klärschlamm in der ersten Stufe zu rund 10 % abgebaut; der Gesamtabbau im zweistufigen Prozeß war - bei Klärschlamm - etwas geringer als im Kontrollfermenter (Abb. 70).

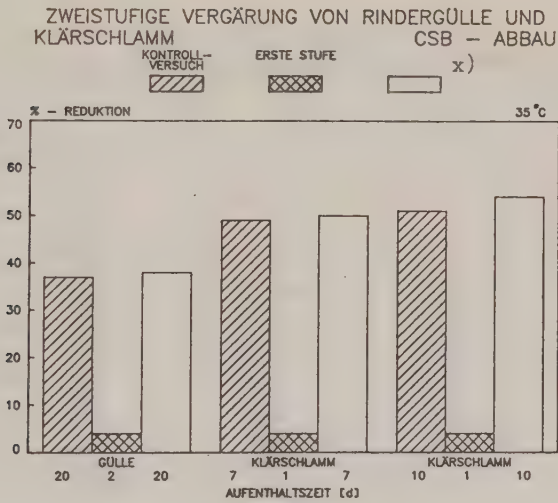
b. CSB- und BSB₅-Abbau; CNP-Gehalte

In der ersten Stufe der Gäransätze wurde nur geringer CSB-Abbau (4%) festgestellt. Der Gesamt-Abbau des CSB im zweistufigen Betrieb war nahezu identisch mit dem Abbau im Kontrollfermenter (Abb. 71).

Der BSB₅-Abbau wurde lediglich bei Rindergülle ermittelt; hier ergab sich im zweistufigen Betrieb ein etwas höherer Abbau als im einstufigen.

Der in Tabelle 54 beim Ablauf der zweiten Stufe angegebene prozentuale Abbau gibt den Gesamtabbau (Summe des Abbaus aus 1. und 2. Stufe) wieder.

Abb. 71:



X) Summe des Abbaus der 1. und 2. Stufe

Tab. 54:

Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm
CSB-, BSB₅- und CNP-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Rindergülle				Klärschlamm							
B _R (g oTS/l·d)	37,5	3,4	3,75		32,0	4,0	4,6		32,0	2,8	3,2	
R _T (d)	2	20	20		1	7	7		1	10	10	
Temp. (°C)	35	35	35		35	35	35		35	35	35	
Fermenterzulauf/-ablauf	1 ¹⁾	2 ²⁾	3 ³⁾	4 ⁴⁾	1 ¹⁾	2 ²⁾	3 ³⁾	4 ⁴⁾	1 ¹⁾	2 ²⁾	3 ³⁾	4 ⁴⁾
CSB (g O ₂ /l)	80,0	76,4	49,8	50,2	50,0	47,9	24,9	25,5	50,0	47,9	23,2	24,4
Abnahme (%)		4	38	37		4	50	49		4	54	51
BSB ₅ (g O ₂ /l)	31,0	22,7	3,2	3,7	.	.	.	.	.	.	.	.
Abnahme (%)		27	90	82								
TOC (g C/l)	26,6	26,1	15,9	17,1	16,0	14,0	7,0	7,25	16,0	14,6	6,0	5,5
N _{kj} (g N/l)	3,32	3,32	3,32	3,32	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	740	740	740	740	680	680	680	680	680	680	680	680
C/N-Verhältnis	8,3	8,2	5,0	5,3	7,1	6,2	3,1	3,2	7,1	6,5	2,7	2,5

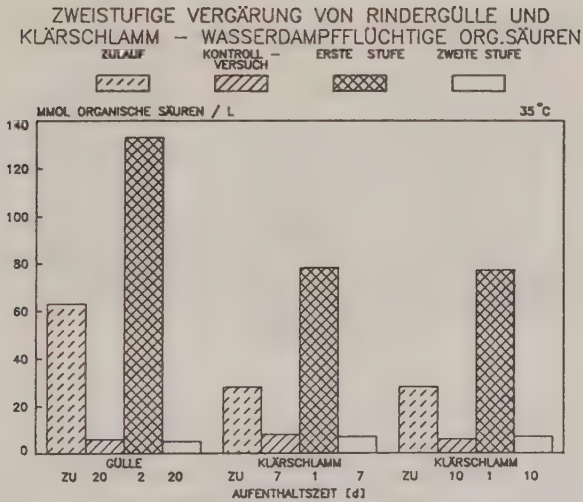
- 1¹⁾ Zulauf (Substrat) 2²⁾ Ablauf 1. Stufe
3³⁾ Ablauf 2. Stufe 4⁴⁾ Ablauf Kontrolle

c. Organische Säuren, NH₄⁺-Gehalte und pH-Werte

Wie Abbildung 72 zeigt, wurden in der Säurestufe der Fermenter hohe Niveaus an wasserdampfvlüchtigen organischen Säuren erreicht, wobei die höchsten Säuregehalte bei Rindergülle (133 mmol/l) gemessen wurden. In den Abläufen der zweiten Stufe wurden annähernd dieselben Säuregehalte gemessen wie bei den Abläufen einstufiger Vergleichsfermenter. Das Verhältnis Acetat zu Propionat betrug bei Vergärung von Rindergülle sowohl im Ablauf der ersten wie der zweiten Stufe ca. 3:1; in der ersten Stufe wurden noch nennenswerte Anteile von Buttersäure (5 %) und Isovaleriansäure

(2 %) am Gesamtgehalt wasserdampfflüchtiger Säuren gefunden.

Abb. 72:



Bei Klärschlamm wurde in den Abläufen der ersten Stufe, der zweiten Stufe und im Ablauf der einstufigen Fermenter ein Acetat/Propionat-Verhältnis von 5:1 ermittelt; nennenswerte Mengen anderer wasserdampfflüchtiger Säuren wurden ausschließlich in den Abläufen der 1. Stufe gefunden, wobei Buttersäure etwa 3 % der Säuren ausmachte.

Tab. 55:

Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm
Organische Säuren, NH_4^+ - und pH-Werte der Fermenterzulaufe und -abläufe

	Rindergülle				Klärschlamm							
B_R (g oTS/l.d)	37,5	3,4	3,75		32,0	4,0	4,6		32,0	2,8	3,2	
R_T (d)	2	20	20		1	7	7		1	10	10	
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	35	35	35		35	35	35		35	35	35	
Fermenterzulauf/ -ablauf	1 ¹⁾	2 ¹⁾	3 ¹⁾	4 ¹⁾	1 ¹⁾	2 ¹⁾	3 ¹⁾	4 ¹⁾	1 ¹⁾	2 ¹⁾	3 ¹⁾	4 ¹⁾
org. Säuren (mmol/l)	63	133	5,2	6,0	28	78	7,0	8,3	28	77	7,2	5,8
Milchsäure (mmol/l)	0,6	0	0	0	15,1	0,24	0	0	15,1	0,28	0	0
NH_4^+ (mmol/l)	104	118	146	145	23	51	103	92	23	51	110	107
NH_3 (% von NH_4^+)	1,0	0,5	4,3	4,3	0,1	0,1	4,9	4,8	0,1	0,1	4,8	4,7
pH	7,0	6,7	7,6	7,6	5,9	5,9	7,66	7,65	5,9	5,9	7,65	7,64

1¹⁾ Zulauf (Substrat)

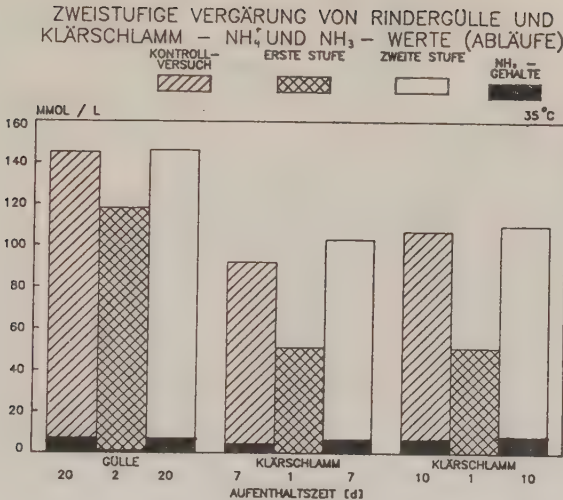
2¹⁾ Ablauf 1. Stufe

3¹⁾ Ablauf 2. Stufe

4¹⁾ Ablauf Kontrolle

Wie Tabelle 55 zeigt, wurde die vorhandene Milchsäure in allen Gäransätzen bereits in der ersten Stufe quantitativ abgebaut. Infolge des hohen Puffervermögens der Rindergülle unterschritt der pH bei zweitägiger erster Stufe nie Werte von 6,7; in der zweiten Stufe der Gäransätze und in den Kontrollfermentern wurden pH-Werte von 7,6 gemessen. Die Methanbildungsstufe der zweistufigen Gäransätze wiesen höhere Ammoniumgehalte als die jeweiligen ersten Stufen auf, was durch höhere Proteinabbauraten bedingt war. In den Abläufen einstufiger und zweistufiger Fermentationen waren praktisch keine Unterschiede der Ammoniumgehalte feststellbar (Abb. 73).

Abb. 73:

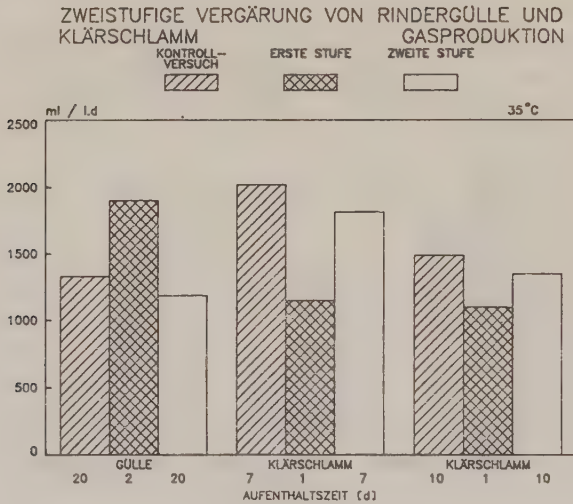


d. Gasausbeuten

Bei der Vergärung von Rindergülle wurden - bezogen auf einen Liter Fermentervolumen - in der Säurestufe täglich 1.900 ml Gas gebildet; das Gas bestand im wesentlichen aus CO_2 , mit einem Anteil von 20 % Methan und weniger als 1 % H_2 . In der zweiten Stufe des Gärprozesses wurde weniger Gas gebildet als in einem einstufigen Fermenter mit gleicher Aufenthaltszeit; das Gas aus der zweiten Stufe enthielt jedoch höhere Gehalte an Methan. Bei eintägiger Aufenthaltszeit wurde in der Säurestufe von Klärschlammgäransätzen vor allem CO_2 gebildet; der Methananteil des Gases betrug ca. 1 %, der H_2 -Gehalt lag unter 1 %. Wie bei Rindergülle wurde - im Vergleich zum einstufigen Prozeß - weniger Gas in der 2. Stufe der zweistufigen Fermenter gebildet, das jedoch höhere Methangehalte aufwies als das Gas aus einem

einstufig betriebenen Fermenter (Abb. 74 und Tab. 56).

Abb. 74:



Beim Vergleich der Gasausbeuten von einstufigem und zweiter Stufe des zweistufigen Prozesses zeigte sich bei Rindergülle wie Klärschlamm die Tendenz geringfügig höherer Ausbeuten beim zweistufigen Verfahren. Sowohl bei Rindergülle wie Klärschlamm war die Methanproduktion der Säurestufe in der Gesamtbilanz vernachlässigbar. Vergleicht man die Methanausbeuten der einstufigen Fermenter mit der 2. Stufe zweistufiger Fermenter, so ergab sich:

- bei Vergärung von Rindergülle eine um 0,9 % höhere Methanausbeute beim zweistufigen Verfahren.
- bei Vergärung von Klärschlamm mit 7 Tagen Aufenthaltszeit in der 2. Stufe eine um 3,2 % höhere Methanausbeute beim zweistufigen Verfahren.
- bei Vergärung von Klärschlamm mit 10 Tagen Aufenthaltszeit in der 2. Stufe eine um 6,7 % höhere Methanausbeute

beim zweistufigen Verfahren (Tab. 56).

Tab. 56:

	Rindergülle			Klärschlamm					
	37,5	3,4	3,75	32,0	4,0	4,6	32,0	2,8	3,2
B_R (g oTS/l·d)	2	20	20	1	7	7	1	10	10
R_T (d)	1. Stufe	2. Stufe	Kontrolle	1. Stufe	2. Stufe	Kontrolle	1. Stufe	2. Stufe	Kontrolle
Temp. (°C)	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Gasproduktion (ml/d·l _F)	1900	1185	1330	1150	1815	2020	1100	1350	1490
ml Gas/g oTS _Z 1)	50	350	355	35	450	440	35	480	465
ml Gas/g oTS _A 2)	540	1050	915	300	1065	935	275	1045	890
ml Gas/g oTS _A 2) (inkl. org. Säuren)	850 ₃₎		820	930 ₃₎		870	890 ₃₎		830
Methangehalt (%)	20	67	65	1	65	64	1	66	64
m ³ CH ₄ /kg oTS _Z	0,001	0,233	0,231	0,0004	0,293	0,284	0,0004	0,318	0,298

1) Zugabe

3) Summe aus 1. und 2. Stufe

2) abgebauter organischer Anteil

Abbildung 75 zeigt die Tagesgänge der Gasproduktion innerhalb eines Fütterungsintervalls, wobei die Gasbildung der zweiten Stufe eines zweistufigen Klärschlammfermenters mit der eines einstufigen Fermenters verglichen ist. Die Kurven verlaufen annähernd parallel; lediglich der Anteil leichtlöslicher organischer Substanz ist im Zulauf der zweiten Stufe des zweistufigen Fermenters verringert, was sich in einem niedrigeren Maximum der Gasproduktion unmittelbar nach Substratzugabe äußert. Dieselbe Beobachtung wurde beim Vergleich der Tagesgänge von einstufiger und zweistufiger Vergärung von Rindergülle gemacht (Abb. 76).

Abb. 75:

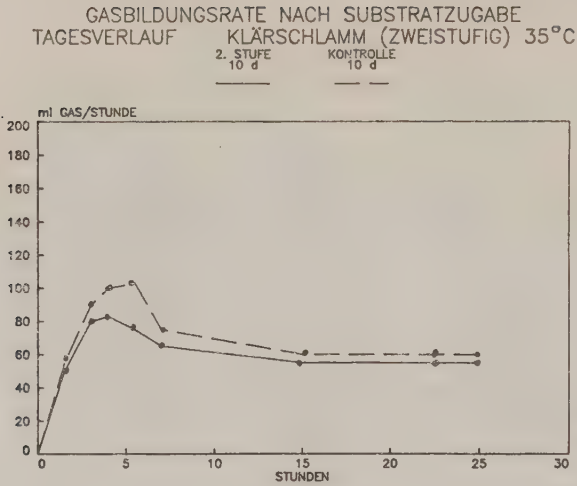
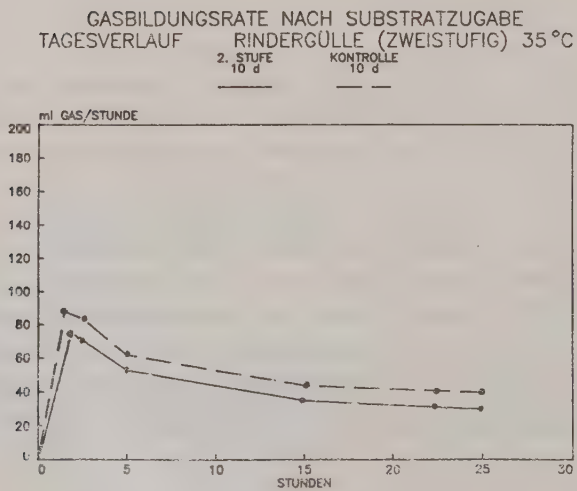


Abb. 76:



e. Entwässerungsverhalten

Wie Tabelle 57 zeigt, wiesen die Abläufe der zweiten Stufe und des einstufigen Gäransatzes von Rindergülle hinsichtlich Absetzverhalten und Filtration geringfügig bessere Entwässerbarkeit als die Zuläufe auf.

Bei Klärschlamm zeigten bei 7- und 10-tägiger Verweilzeit die Abläufe der zweistufigen Fermentationsansätze bessere Entwässerungsverhalten als die von einstufigen Anlagen.

Tab. 57:

Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm
Entwässerungsverhalten der Fermenterzuläufe und -abläufe

	Rindergülle				Klärschlamm							
	37,5	3,4	3,75		32,0	4,0	4,6		32,0	2,8	3,2	
B_R (g oTS/l·d)												
R_T (d)	2	20	20		1	7	7		1	10	10	
Temp. (°C)	35	35	35		35	35	35		35	35	35	
Fermenterzulauf/-ablauf	1 ¹⁾	2 ¹⁾	3 ¹⁾	4 ¹⁾	1 ¹⁾	2 ¹⁾	3 ¹⁾	4 ¹⁾	1 ¹⁾	2 ¹⁾	3 ¹⁾	4 ¹⁾
CST-Wert (s)	>20000	>20000	>20000	>20000	>20000	>20000	2700	3250	>20000	>20000	2930	3170
Absetzprobe 24 h (ml Überstand)	0	0	65	70	150	50	200	100	150	50	220	100
Faltenfilter (ml Filtrat/l nach 180 Minuten)	13	17	60	60	420	125	320	290	420	140	410	400

1¹⁾ Zulauf (Substrat)

2¹⁾ Ablauf 1. Stufe

3¹⁾ Ablauf 2. Stufe

4¹⁾ Ablauf Kontrolle

f. Methanogene Organismen

Die methanogene Flora der 2. Stufe von zweistufigen Prozessen unterschied sich nicht von der Flora im jeweiligen Vergleichsfermenter. Die Säurestufen im zweistufigen Betrieb enthielten infolge hoher Säuregehalte und kurzer hydraulischer Retentionszeiten nur sehr wenige methanogene Organismen, wobei coccoide Formen auffielen, die auch bei einem Tag Haltezeit und hohen Säurekonzentrationen im Fermenter noch beobachtet wurden.

Tab. 58: Methanogene Organismen in den Gäransätzen

Gäransatz	Rindergülle			Klärschlamm					
	1.Stufe	2.Stufe	Kontrolle	1.Stufe	2.Stufe	Kontrolle	1.Stufe	2.Stufe	Kontrolle
R _T (d)	2	20	20	1	7	7	1	10	10
Sarcinen	-	++bis+++	++bis+++	-	+	+	-	++	++
Coccen	0 bis +	++	++	0	+++	+++	0	+++	+++
Stäbchen	0	++	++	-	++	++	-	++	++
Spirillen	0	0	0	-	++	++	-	++	++

2. Vergleichende Betrachtung ein- und zweistufiger Gäransätze von Rindergülle und Klärschlamm

Ghosh und Klass (1975) kamen bei Anwendung zweistufiger Prozeßführung auf die Klärschlammfäulung zu dem Ergebnis, daß beim zweistufigen Prozeß doppelt so hohe Gasausbeuten und höhere Abbauraten der organischen Substanz als beim einstufigen Prozeß zu erzielen sind, wobei bei diesen Versuchen ein Kontrollfermenter mit 21 Tagen Haltezeit mit einem zweistufigen Fermenter mit insgesamt 8 Tagen Haltezeit verglichen wurde. Die Ergebnisse von Ghosh und Klass (1975) konnten nicht bestätigt werden. Abbau der organischen Substanz und CSB-Abbau unterschieden sich weder bei Klärschlamm noch bei Rindergülle im ein- oder zweistufigen Betrieb. Lediglich Proteine wiesen - im Falle des Klärschlammes - etwas höhere Abbauraten im zweistufigen Betrieb auf, was durch niedrigeren Kohlenhydratabbau annähernd ausgeglichen wurde. Das in der zweiten Stufe der Gäransätze Gülle und Klärschlamm gebildete Gas wies etwas höhere Methangehalte als bei einstufigem Betrieb auf. Geringfügig höhere Gas- und Methanausbeuten der 2. Stufe - gegenüber einstufigem Betrieb - lassen sich auf niedrigere Belastungen der zweiten Stufe zurückführen. Auch hinsichtlich NH_4^+ -Gehalten, Gehalten an wasserdampf-flüchtigen Säuren und methanogener Flora unterschied sich der Ablauf ein- und zweistufiger Prozeßführung nicht. Lediglich hinsichtlich der Entwässerbarkeit waren - bei Vergärung von Klärschlamm - Unterschiede festzustellen: Die Abläufe der zweistufigen Anlagen wiesen bessere Entwässerbarkeit auf als die der einstufigen. Während bei Vergärung von Reinsubstanz - wie z.B. Glucose - zweistufige Verfahren möglicherweise von Vorteil sind (Ghosh und Klass, 1978) ist dies bei komplexen Substraten, wie z.B. Rindergülle nicht zu erwarten, bei denen, wie die Versuche zeigten, der Abbau organischer Substanz im

wesentlichen in der zweiten Stufe des zweistufigen Prozesses abläuft, d. h. eine echte Phasentrennung über die hydraulische Retentionszeit nicht möglich war.

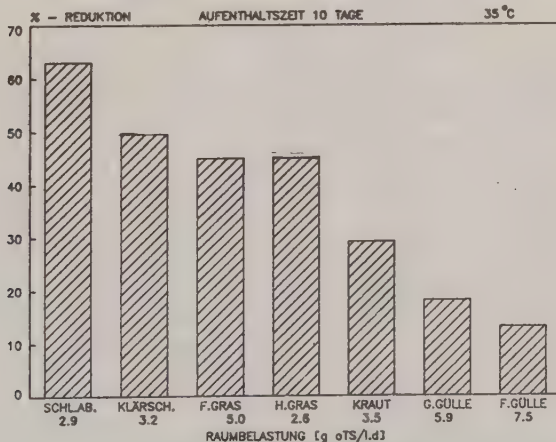
V. Vergleichende Betrachtung der anaeroben Vergärung von Substraten und Substratmischungen

In Abb. 77 sind die Abbauraten der organischen Trockensubstanzen der untersuchten Substanzen bei 10tägiger Haltezeit und mesophiler Betriebsführung dargestellt.

Höchste Abbauraten wurden bei Schlachthofabfällen und Klärschlamm ermittelt, niedrigste Abbauraten bei gelagerter wie frischer Rindergülle. Klärschlamm und Schlachthofabfälle unterschieden sich von den anderen Substraten durch vergleichsweise niedrige Kohlenhydratgehalte (30 bis 50 %) und hohe Fettgehalte (25 bis 35 %); Fette, Proteine und Kohlenhydrate wiesen hohe Abbauraten auf, wobei insbesondere hohe Proteinabbauraten zu hohen NH_4^+ -Gehalten und damit guter Pufferung der Gäransätze führte.

Abb. 77

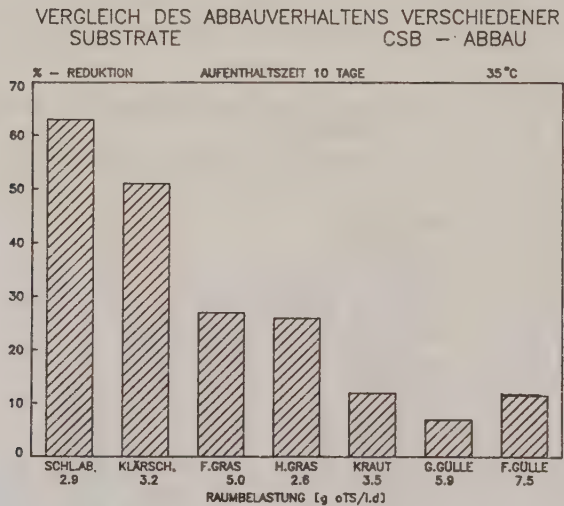
VERGLEICH DES ABBAUVERHALTENS VERSCHIEDENER SUBSTRATE



Die Substrate Gras, Kraut und Gülle waren durch hohe Kohlenhydratgehalte gekennzeichnet (75 bis 80 %). Bei Gras wie Kraut überwogen hohe Anteile leichtabbaubarer

Kohlenhydrate bei gleichzeitig niedrigen Gehalten an Puffersubstanzen (NH_4^+), was zur Anreicherung organischer Säuren im Fermenter führte; steady-state-Zustände waren bei diesen Gäransätzen nur unter ständiger Laugedosierung möglich, wobei zeitweise hohe Säuregehalte in den Gäransätzen gemessen wurden. Da NH_4^+ -Salze der wasserdampf-flüchtigen organischen Säuren bei der Bestimmung der organischen Trockensubstanzen nur unvollständig erfaßt wurden, gibt die Verminderung des CSB klarere Auskunft über den tatsächlichen Abbau in den Gäransätzen; es zeigte sich, daß bei Gras nur etwa die Hälfte, bei Kraut und Gülle nur etwa ein Viertel des Abbaus zu erzielen war, der bei Klärschlamm und Schlachthofabfällen gemessen wurde (Abb. 78).

Abb. 78

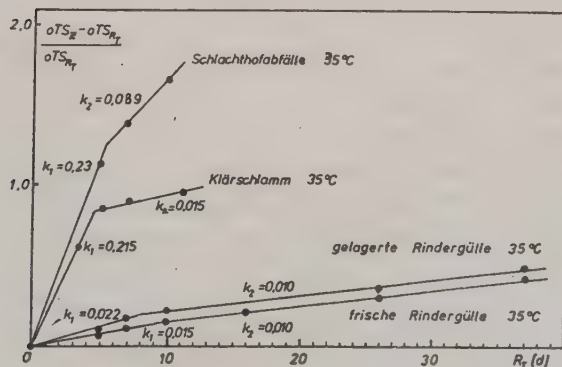


Gelagerte wie frische Rindergülle wiesen - gemessen am Abbau von CSB wie der organischen Trockensubstanz - die niedrigsten Abbauraten auf. Infolge hoher Ammoniumgehalte waren steady-state-Zustände in diesen Gäransätzen ohne

Zusatz von Puffersubstanzen möglich. Geringe Anteile leichtabbaubarer Stoffe ermöglichten nur bei langen Aufenthaltzeiten höhere Abbauraten der organischen Substanz. Nach Gaddy (1974) sind in Abbildung 79 die Geschwindigkeitskonstanten des Abbaus der Substrate Klärschlamm, Schlachthofabfälle, gelagerte und frische Rindergülle dargestellt. Es zeigte sich, daß hohe Anteile rasch abbaubarer Substanzen in Schlachthofabfällen wie Klärschlamm enthalten sind, die innerhalb von 5 bis 7 Tagen im Fermenter abgebaut werden. Während in Schlachthofabfällen weitere Anteile gut abbaubarer Substanzen enthalten sind, sind die Restbestandteile der organischen Substanz in Klärschlamm nur langsam abbaubar. Frische Rindergülle weist nur geringe Anteile leichtabbaubarer Substanzen auf; der in den ersten 10 Tagen der Vergärung gemessene k -Wert (0,015) ist nur geringfügig höher als bei längeren Verweilzeiten (0,010). Bedingt durch die Vorvergärung weist gelagerte Gülle anfangs einen höheren k -Wert auf (0,022); dies bedingt den insgesamt etwas höheren Abbau der organischen Substanz bei gelagerter Gülle.

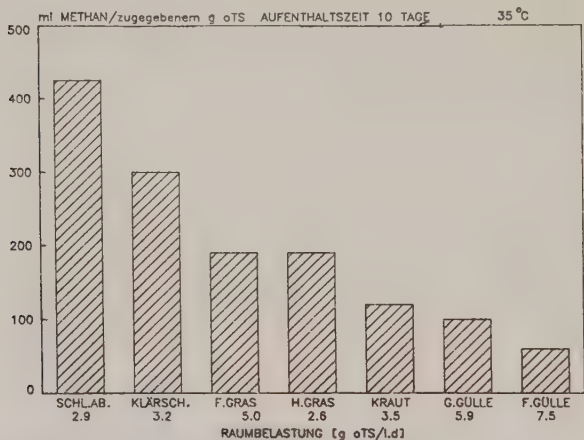
Abb. 79

BESTIMMUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DES ANAEROBEN ABBAUS VERSCHIEDENER SUBSTRATE



Die erzielbaren Methanausbeuten aus den verschiedenen Substraten folgten der Tendenz des Abbaus der organischen Substanz; höchste Methanausbeuten wurden bei Schlachthofabfällen erzielt, niedrigste Ausbeuten bei frischer wie gelagerter Rindergülle (Abb. 80).

Abb. 80: Vergleich der Methanausbeuten bei der Vergärung verschiedener Substrate



Das C/N-Verhältnis der Substrate war kein geeigneter Parameter, die Vergärbarkeit und mögliche Abbauraten von Substraten vorherzusagen; so wiesen Schlachthofabfälle (12,3) annähernd gleiches C/N-Verhältnis auf wie Kraut (12, und Klärschlamm (7,1) annähernd das gleiche Verhältnis wie frische Rindergülle (6,7), und dennoch unterschieden sich die Substrate deutlich hinsichtlich ihrer Vergärbarkeit, Abbauraten und Methanausbeuten.

Entscheidend für die Vergärbarkeit waren das Puffervermögen der Gäransätze, und die Menge und Zusammensetzung der Kohlenhydratfraktion: Bei hohen Kohlenhydratanteilen im Substrat waren, wie auch von Sievers und Brune (1978) berichtet, niedrige C/N-Verhältnisse von Vorteil, um eine ausreichende Pufferung der Gäransätze zu gewährleisten.

Sind - bei ausreichender Pufferung - im wesentlichen langsam abbaubare Verbindungen in einem Substrat enthalten (wie zB. Rindergülle), so ist eine gemeinsame Vergärung mit Substanzen zu empfehlen, die leichtabbaubare Stoffe, aber geringes Pufferungsvermögen besitzen (wie zB. Gras oder Krautabfälle). Gemische derartiger Substanzen führen dabei zu höheren Abbauraten und Methanausbeuten, als sie bei der Vergärung der entsprechenden Reinsubstanzen erzielbar sind.

VI. Zusammenfassung

Schlachthofabfälle

Die Grenze der Belastbarkeit der Fermenter mit Schlachthofabfällen lag bei einer Raumbelastung von 8,6 g oTS/l.d. Diese Belastung wurde ohne Verminderung der Abbaurate und der Gasproduktion erreicht, wobei jedoch ein hohes Säureniveau im Fermenter gemessen wurde. Bei einer Belastung von 8,75 g oTS/l.d stellte sich noch ein steady-state-Zustand ein, doch sanken Gasproduktion und Abbauraten; bei höherer Belastung kam es zur Versäuerung der Gäransätze.

Mesophile (35° C) und thermophile (55° C) Gäransätze wiesen keine Unterschiede hinsichtlich Gasproduktion, Methanausbeuten und Abbau der organischen Substanz auf.

Höherer Proteinabbau in thermophilen Gäransätzen wurde durch höheren Fettabbau in mesophilen in etwa ausgeglichen; mesophile Gäransätze wiesen geringfügig bessere Entwässerbarkeit auf als thermophile.

Kurzzeitige Temperaturschwankungen von 5° C führten nicht zur Instabilität thermophiler Gäransätze.

In 55° C-Fermentern wurde für E.coli eine dezimale Reduktionszeit von 20 Minuten, bei Salmonella typhimurium von 30 Minuten ermittelt; bei thermophiler Prozeßführung ist demnach - bei semikontinuierlicher Beschickung der Fermenter (z.B. 12-Stunden-Intervalle) - eine Hygienisierung des Faulgutes möglich.

Rindergülle

Frische und gelagerte Rindergülle wurden mesophil (35° C) bei Haltezeiten zwischen 5 und 37 bzw. 90 Tagen (gelagerte Gülle) vergoren. Abbau der organischen Substanz und Methanausbeuten nahmen bei der Vergärung beider Güllearten mit

steigenden Haltezeiten zu, wobei selbst bei 37 bzw. 90-tägiger Aufenthaltszeit noch keine Grenze des Abbaus der organischen Substanz erkennbar war.

Bei kurzen Haltezeiten wurden hohe Säureniveaus in den Gäransätzen gefunden, die - bei frischer Rindergülle und 5 Tage Haltezeit - einen Rückgang der Gasproduktion bewirkten. Bei langen Haltezeiten stellten sich hohe Ammoniumkonzentrationen in den Gäransätzen ein (bis $4,5 \text{ g NH}_4^+/\text{l}$), ohne daß der Gärprozeß beeinträchtigt wurde.

Tagesgänge der Gasbildung und Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des Abbaus zeigten, daß bei frischer wie gelagerter Gülle nur ein geringer Anteil der organischen Substanz leicht abbaubar war.

Bei gelagerter Gülle war der Anteil leichtabbaubarer Stoffe etwas höher als bei frischer Rindergülle, was zu höheren Methanausbeuten und höheren Abbaugraden organischer Substanz bei gelagerter Gülle führte; dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß langsamabbaubare Verbindungen während der Lagerung durch Mikroorganismen zu organischen Säuren umgesetzt wurden.

Gras und Kraut

Bei Vergärung von Kraut, 1. Grasschnitt und 2. Grasschnitt unter mesophilen Bedingungen wurde kein steady-state-Zustand erreicht. Infolge rascher Säurebildung und ungenügender Pufferkapazität der Substrate versäuerten die Gäransätze ca. 2 Wochen nach Versuchsbeginn.

Zusatz von NaOH oder NH_4OH führte bei Kraut wie Gras zu stabilen Fermentationen; die NH_4OH -Dosierung betrug nur ca. 30 % der nötigen NaOH-Dosierung, da NH_4^+ als zusätzlicher Puffer wirkte. Während in Krautansätzen bei Laugedosierung hohe Säureniveaus gemessen wurden (130 bzw. 150 mmol/l), wurde in Grassgäransätzen die gebildete Säure weitgehend abgebaut; es stellten sich Säureniveaus von 10 bis 17 mmol/l ein.

Wurde die Laugedosierung eingestellt (nach dem 50. Versuchstag), so reicherten sich organische Säuren an und die Fermenter versäuerten.

Bei Laugezusatz wurden in Krautgäransätzen Methanausbeuten von $0,13 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_z$ erzielt, bei Graspäransätzen Ausbeuten von $0,19 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_z$; Unterschiede zwischen 1. und 2. Grasschnitt hinsichtlich Methanausbeute und Abbau der organischen Substanz wurden nicht gefunden.

Substratmischungen

Die Vergärbarkeit verschiedener Substanzgemische wurde untersucht. Die Substanzen wurden in unterschiedlichen Anteilen an organischer Trockensubstanz gemischt und mesophil bei 10 Tagen R_T vergoren.

Fehlgärungen wurden stets durch Anreicherung wasserdampf-flüchtiger Säuren und fehlende Puffersubstanzen verursacht.

Ammonium und freier Ammoniak lagen in keinem Gäransatz in Konzentrationen vor, die eine Beeinträchtigung des Prozesses erwarten ließen.

Klärschlamm und Kraut

Bei 70 % Krautanteil wurde 61 % Abbau der organischen Substanz gegenüber 48 % Abbau bei Klärschlamm bzw. Kraut erzielt. Höchste Methanausbeute der Mischungen wurde bei 47 % Krautanteil gemessen ($0,38 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_z$); höhere Ausbeuten wurden bei Klärschlamm (0,42) infolge höherer Methangehalte des Gases gemessen. Bei 95 % Krautanteil an der Mischung kam es zur Versäuerung des Gäransatzes.

Gülle und Kraut

Maximaler Abbau der oTS (44 %) war bei 55 % Krautanteil in der Mischung gegeben. Der Abbau der oTS war bei Kraut (30 %) und Gülle (18 %) geringer. Bei der angegebenen Mischung lag das Niveau der wasserdampfgefährlichen Säuren im Fermenter über dem Zulaufniveau; ein stabiler steady-state-Zustand war möglich, wobei die Methanausbeute ($0,23 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_z$) die Ausbeuten von Gülle (0,10) und Kraut (0,13) überstieg. Bei höherem Krautanteil im Substrat (65 %) war kein steady-state möglich; der Gäransatz versäuerte.

Gülle und 1. Grasschnitt

Höchster Abbau der organischen Substanz (bei Vergleich der Mischungen) wurde bei 72 % Grasanteil bestimmt (46 % Abbau). Die Vergärung von Gras führte zu höheren Abbauraten (51 %), doch war bei diesem Ansatz kein steady-state-Zustand möglich. Das Niveau wasserdampfgefährlicher Säuren im Fermenter überstieg bei 72 % Grasanteil das Niveau des Zulaufs; ein steady-state-Zustand stellte sich ein, wobei eine Methanausbeute von $0,22 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_z$ gemessen wurde (zum Vergleich: Gras + Laugezusatz 0,19, Rindergülle 0,10 $\text{m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_z$).

Gülle und 2. Grasschnitt

Der oTS-Abbau bei einer Mischung mit 30 % Grasanteil betrug 30 %, die Methanausbeute $0,16 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg oTS}_z$. Abbauwerte, Grasausbeuten und andere Parameter reichten sich in die Ergebnisse der Vergärung vergleichbarer Mischungen aus Gülle und 1. Grasschnitt ein.

Zweistufige Vergärung von Rindergülle und Klärschlamm

Frische Rindergülle wurde mit Haltezeiten von 2 Tagen in der ersten Stufe und 20 Tagen in der zweiten Stufe vergoren. Bei Klärschlamm betrug die Haltezeit in der ersten Stufe einen Tag, in der zweiten Stufe 7 bzw. 10 Tage. Parallel dazu wurden einstufige Fermenter mit gleichen Haltezeiten betrieben.

Alle Untersuchungen wurden bei 35° C durchgeführt.

Die ersten Stufen zweistufiger Fermenter brachten 9 % (Rindergülle) bzw. 12 % (Klärschlamm) Abbau der organischen Substanz; das gebildete Gas bestand im wesentlichen aus CO₂; H₂ wurde nur in Spuren gefunden. Hohe Säureniveaus kennzeichnete die Abläufe der ersten Stufen, wobei neben Acetat und Propionat auch Buttersäure und Isovaleriansäure in nennenswerter Menge gefunden wurde.

Hinsichtlich des Abbaus der organischen Substanz bzw. des CSB unterschieden sich einstufige und zweistufige Prozeßführung nicht. Zweistufige Verfahrensweise führte zu geringfügig höheren Methanausbeuten; die Unterschiede betrugen 0,9 % bei Rindergülle und 3,2 % bis 6,7 % bei Klärschlamm und lagen damit innerhalb der Fehlergrenze.

Lediglich hinsichtlich der Entwässerbarkeit von Klärschlamm waren deutliche Unterschiede zwischen ein- und zweistufiger Prozeßführung festzustellen: die Abläufe zweistufig betriebener Fermenter wiesen besseres Entwässerungsverhalten auf.

VII. Literaturverzeichnis

- Andrews, J.F.: Dynamic Model of the Anaerobic Digestion Process. Jour. San. Eng. Div., Proceedings of the American Society for Civil Engineering, Vol. 94, SA 1, p.95 (1969)
- Baader, W.: Das FAL - Biogasprojekt. Grundlagen der Landtechnik, Bd. 31, Nr. 2, S. 37-41 (1981)
- Baader, W.: Stoff-Führung in Reaktoren für die Erzeugung von Biogas aus heterogenen feststoffreichen Substraten. 5. Symposium Technische Mikrobiologie, Berlin, S. 61-68 (1982)
- Badger, D.M., Bogue, M.J., Stewart, D.J.: Biogas Production from Crops and Organic Wastes. New Zealand Journal of Science, Vol. 22, pp. 11-20 (1979)
- Bartlett, H.D.: Energy Production Potential of a 100 m³ Biogas Generator. Paper presented at Am. Soc. Agric. Eng. Energy Symp., p. 373 (1980)
- Baskerville, R., Gale, R.S.: A Simple Automatic Instrument for Determining the Filtrability of Sewage Sludges, Water Pollution Control, Vol. 67, No. 2, pp. 233-241 (1968)
- Baumeister, M.: Die Haltbarkeit von Wurmeiern in Müll und Kompost. Zulassungsarbeit für das Lehramt an höheren Schulen, München (1953)
- Berg, G., Berman, D.: Destruction by Anaerobic Mesophilic and Thermophilic Digestion of Viruses and Indicator Bacteria Indigenous to Domestic Sludges. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 39, pp. 361-368 (1980)

- Beushausen, J.: Anaerober Abbau mit Biogasgewinnung zur Entsorgung von Schlachthofbetrieben. BMFT-Statusseminar, Kernforschungsanlage Jülich, S. 63-84 (Juli 1981)
- Black, M.G., Brown, J.M., Kaye, E.: Operational Experiences with an Abattoir Waste Digestion Plant at Leeds. Water Pollution Control, Vol. 78, No. 5, pp. 532-537 (1974)
- Bousfield, S., Hobson, P.N., Summers, R.: A Note on Anaerobic Digestion of Cattle and Poultry Wastes. Agricultural Wastes 1, pp. 161-164 (1979)
- Braun, M.: Über die Abtötung von pathogenen Mikroben und Wurmeiern auf Obst und Gemüse. Istanbul Seririguti Ikincikanan 1 (1936)
- Buhr, H.O., Andrews, J.F.: The Thermophilic Anaerobic Digestion Process (Review Paper). Water Research, Vol. 11, pp. 129-143 (1977)
- Burford, J.L., Varani, F.T., Schellenbach, S., Turnocloff, W.F., Shelley, D., Pace, B.: Energy Potential through Bio-conversion of Agricultural Wastes: Phase II. Final Rept. to Four Corners Regional Commission, grant no. 672-366-002 (Bio-Gas of Colorado, 1977)
- Carl Bro A/S: Undersøgelse af mulighederne for viderebehandling af affald ved Aalborg eksportslagteri. Aalborg (1980)
- Chandler, J.A., Jewell, W.J., Gossett, J.M., Van Soest, P.J., Robertson, J.B.: Predicting Methane Fermentation Biodegradability. Biotechnology and Bioengineering Symp. No. 10, pp. 93-107 (1980)

- Chen, Y.R., Varel, V.H., Hashimoto, A.G.: Effect of Temperature on Methane Fermentation Kinetics of Beef-Cattle Manure. Biotechnology and Bioengineering Symp. No. 10, pp. 325-339 (1980)
- Clausen, E.C., Sitton, O.C., Gaddy, J.L.: Bioconversion of Crop Materials to Methane. Process Biochemistry, Vol. 12, pp. 5-7, 30 (1977)
- Clausen, E.C., Ford, J.R., Shah, A.H.: Importance of Start-up in the Anaerobic Digestion of Crop Materials to Methane. Process Biochemistry, Vol. 16, pp. 18-19 (1981)
- Cohen, A., Zoetemeyer, R.J., Van Deursen, A., Van Andel, J.G.: Anaerobic Digestion of Glucose with separated Acid Production and Methane Formation. Water Research, Vol. 13, No. 3, pp. 571-577 (1979)
- Cohen, A., Koevets, W.A.A., Zoetemeyer, R.J.: Fast Anaerobic Digestion of Solid Vegetable Wastes on Semi-Technical Scale. Proceedings of the European Symposium on Anaerobic Waste Water Treatment, p. 171, Noordwijkerhout, Netherlands (23. - 25. Nov. 1983)
- Converse, J.C., Evans, G.W., Verhoeven, C.R., Gibbon, W., Gibbon, M.: Performance of a Large Size Anaerobic Digester for Poultry Manure. ASAE paper no. 77-0451, American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan (1977)
- Converse, J.C., Zeikus, J.G., Graves, R.E., Evans, G.W.: Anaerobic Degradation of Dairy Manure under Mesophilic and Thermophilic Temperatures. Trans. Am. Soc. Agric. Eng., Vol. 20, No. 2, pp. 336-340 (1977)
- Cooney, Ch.L., Wise, D.L.: Thermophilic Anaerobic Digestion of Solid Waste for Fuel Gas Production. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 17, pp. 1119-1135 (1975)

Coppinger, E., Hermanson, R.E., Baylon, D.: Operation of 390 m³ Digester at the Washington State Dairy Farm. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan, (1978)

Dahl, K.: Anaerobic Digestion of Danish Cattle Waste in a Plug Flow Reactor. Poster presented at the First International Symp. on Anaerobic Digestion, Cardiff, Wales (17.-21. Sept. 1979)

De Faveri, L., Fripiat, J.-L., Naveau, H.P., Nyns, E.-J.: Slaughterhouse Waste Treatment by Biomethanation. Poster presented at the International Symp. on Anaerobic Digestion, Travemünde, Elsevier Press (7.-11. Sept. 1981)

De Faveri, L., Fripiat, J.-L., Nyns, E.-J., Naveau, H.P.: Le traitement des sous-produits de l'abattoir par méthanisation. Paper presented at the International Symp. "Les sous-produit", Angers (25.-26. Okt. 1983)

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Herausgeber: Fachgruppe Wasserchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße

Ellegård, A., Jonsson, A., Egnéus, H.: Experiences from the Operation of a Full-Scale Anaerobic Digester on a Swedish Dairy-Cow Farm. METANGRUPPEN, Göteborg, Schweden (1981)

Fan, L.T., Erickson, L.E., Baltes, J.C., Shah, P.S.: Analysis and Optimization of Two-Stage Digestion. Journal WPCF, Vol., 45, No. 4, pp. 591 - 610 (1973)

Fauchille, S., Aubart, C., Carpentier, B.: Experiments on Anaerobic Digestion of Water Hyacinth. Proceedings of the 3rd International Symp. on Anaerobic Digestion, Boston (14. - 19. August 1983)

- Fischer, J.R.; Iannotti, E.L., Porter, J.H., Garcia, A.:
Producing Methane Gas from Swine Manure in a Pilot-Size
Digester. ASAE paper MC 77-604, American Society of
Agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan (1977)
- Forstner, M.J.: Untersuchungen über Grenztemperaturen zur
Abtötung parasitärer Entwicklungsstadien. Wasser- und
Abwasserforschung, 7. Jahrgang, Nr. 6 (1974)
- Gaddy, J.L: Kinetics and Economics of Anaerobic
Digestion of Animal Wastes. Journal of Water, Air
and Soil Pollution, Vol.3, pp. 161-169 (1974)
- Garber, W.F.: Certain Aspects of Anaerobic Digestion of
Wastewater Solids in the Thermophilic Range at the
Hyperion Treatment Plant. Progress in Water Technology,
Vol. 8, pp. 401-406 (1977)
- Germans, W.: Laboratoriumsuntersuchungen über die Resistenz
der Eier des menschlichen Spulwurms *Ascaris lumbricoide*. Zeitschrift Parasitenkunde, Bd. 16 (1954)
- Ghosh, S., Conrad, J.R., Klass, D.L.: Anaerobic Acidogenesis
of Wastewater Sludge. Journal WPCF, Vol. 47, No.1,
pp. 30-45 (1975)
- Ghosh, S., Pohland, F.G.: Kinetics of Substrate Assimilation
and Product Formation in Anaerobic Digestion. Journal
WPCF, Vol. 46, No. 4, pp. 748-759 (1974)
- Ghosh, S., Klass, D.L.: Two-Phase Anaerobic Digestion.
Process Biochemistry, Vol. 37, No. 4, pp. 15-24 (1978)
- Ghosh, S., Henry, M.P., Klass, D.L.: Bioconversion of Water-
Hyacinth - Coastal Bermuda Grass - MSW Sludge Blends
to Methane. Biotechnology and Bioengineering Symp.No. 10,
pp. 163-187 (1980)

- Gosch, A., Agostini, G., Weber, W.: Anaerobe Behandlung von Rindergülle. Die Landtechnik, Bd. 36, Nr. 2, S. 50 - 53 (1981)
- Gotaas, H.B.: Composting - Sanitary Disposal and Reclamation of Organic Wastes. WHO Mono. Ser. No. 31 (1956)
- Graef, S.P., Andrews, J.F.: Stability and Control of Anaerobic Digestion. Journal WPCF, Vol. 46, No. 4, pp. 666-683 (1974)
- Hallermayer, R.: Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Fettgehaltes in Lebensmitteln. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 72. Jahrg., Heft 10, S. 356-359 (1976)
- Hayes, T.D., Jewell, W.J., Dell'Orto, S., Fanfoni, K.J., Leuschner, A.P., Sherman, D.F.: Anaerobic Digestion of Cattle Manure. Proceedings of the First International Symp. on Anaerobic Digestion, Cardiff, Wales (Stafford D.A., Wheatly B.J. and Hughes D.E. - Ed.) pp. 255-288 (17. - 21. Sept. 1979)
- Hein, M.E., Smith, R.J., Vetter, R.L.: Anaerobic Digestion of Beef Manure and Corn Stover. Paper presented at the 1975 Winter Meeting American Society of Agricultural Engineers, Chicago, Illinois (Dec. 15 - 18, 1975)
- Hemens, J., Shurben, D.G.: Anaerobic Digestion of Waste Waters. Food Trade Review, Vol. 29 (7), p. 2 (1959)
- Heukelekian, H., Mueller, P.: Transformation of some Lipids in Anaerobic Sludge Digestion. Sew. Ind. Wastes, Vol. 30, No. 9, pp. 1108-1120 (1958)

Hill,D.T.: Continuously Expanding Anaerobic Digestion - A Technology for the Small Animal Producer. Trans. Am. Soc. Agric. Eng., Vol. 24, p. 731 (1981)

Hills,D.J.: Effect of Carbon : Nitrogen Ratio on Anaerobic Digestion of Dairy Manure. Agricultural Wastes 1, pp. 267-278 (1979)

Hills,D.J., Roberts,W.: Anaerobic Digestion of Dairy Manure and Field Crop Residues. Agricultural Wastes 3, pp. 179-189 (1981)

Himmel,W., Lafferty,T.M.: Operating Experience with a Double-Chamber Digester with Cattle Manure containing Bedding Straw as a Substrate. Proceedings of the European Symp. on Anaerobic Waste Water Treatment, Noordwijkerhout, Netherlands, pp.511-525 (1983)

Hobson,P.N., Shaw,B.G.: Inhibition of Methane Production by Methanobacterium formicum. Water Research, Vol. 10, pp. 849-852 (1976)

Hohorst,H.J.: L-Laktatbestimmung in: Methoden der enzymatischen Analyse (H.U. Bergmeyer), S. 266-270, Weinheim/Bergstraße (1966)

Holzherr,K., Ulrici,W.: Einsatzmöglichkeiten der Biogas-technologie im Schlachthofbereich. Schriftenreihe des Instituts für Nationale und Internationale Fleischwirtschaft, Heidelberg, Heft 91 (1981)

Hopwood,D.: Effluent Treatment in Meat and Poultry Processing Industries. Process Biochemistry, Vol. 12, pp. 5-8,44,46 (Oct. 1977)

Jain,M.K., Singh,R., Tauro,P.: Anaerobic Digestion of Cattle and Sheep Wastes. Agricultural Wastes 3, pp. 65-73 (1981)

Jettmar,H.M.: Widerstandsfähigkeit von Ascarideneiern. Bull. Schweiz. Akad. der Med. Wiss., 6 (1950)

Jewell, W.J.: Fuel Gas Production from Animal and Agricultural Residues and Biomass. D.L. Wise, E. Ashare and R.L.Wentworth, Eds. (Dynatech R/D, Cambridge, MA), p.83 (1979)

Kandler,O.: Grundlagen der Biogasgewinnung. Vortrag anlässlich einer DECHEMA - Ausschußsitzung (10. Febr. 1983)

Knechtges,O.J., Dawson,F.M., Nickolls,M.S.: Digestion of Mixtures of Sludge from Domestic Sewage and Packing-House Wastes. Sewage Works Journal, Vol. 7, pp. 3-5 (1935)

Knechtges,O.J., Dawson,F.M., Nickolls,M.S.: Continuous Digestion of Mixtures of Sludge from Domestic Sewage and Packing-House Wastes. Sewage Works Journal, Vol. 11, pp. 819-821 (1939)

Kroeker,E.J., Lapp,H.M., Schulte,D.D., Haliburton,J.D., Sparling,A.B.: Methane Production from Animal Wastes. II - Process Stability. CSAE paper no. 76-208 (1976)

Kroeker,E.J., Schulte,D.D., Sparling,A.B., Lapp,H.M.: Anaerobic Treatment Process Stability, Journal WPCF, Vol. 51, No. 4, pp. 718-727 (1979)

Lane,A.C.: Methane from Anaerobic Digestion of Fruit and Vegetable Processing Wastes. Journal Food Techn. Australia 5, p. 201 (1979)

- Lapp,H.M., Schulte,D.D., Kroeker,E.J., Sparling,A.B.,
Topnik,B.N.: Start-up of Pilot Scale Swine Manure Di-
gesters for Methane Production. Managing Livestock
Wastes. ASAE publication proc. 275, pp. 234-237 (1975)
- Liebmann,H.: Anfall und Beseitigung von flüssigen und festen
Abfallstoffen bei der Massentierhaltung. Münchner Bei-
träge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Bd.16,
S. 9-23, Oldenbourg München (1969)
- Liebmann,H.: Neue Erfahrungen bei der Beseitigung und Reini-
gung von Schlachthofabwässern. Münchner Beiträge zur
Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Bd. 8, S.45-58,
2. Auflage, Oldenbourg München (1970)
- Lindauer,G.D., Sixt,H.: Application of Recent Developments
in Anaerobic Waste Water Treatment of Slaughterhouse
Wastes. Proceedings of the 1. International Conference
on Biomass held at Brighton, England, pp. 440-447
(4.-7. Nov. 1980)
- Lloyd,R., Ware,G.C.: Anaerobic Digestion of Waste Waters
from Slaughter-Houses. Food Manufacture, Vol. 31,
pp. 511-515 (1956)
- Loll,U.: Engineering, Operation and Economics of Biodige-
stion, in: Microbial Energy Conversion, H.G. Schlegel
and J. Barnes (Ed.), Pergamon Press, New York (1977)
- Martin,H.J., Lichtenberger,P.L.: Operation of a Commercial
Plug-Flow Manure Digester Plant. In Symp. Papers:
Energy From Biomass and Wastes V, D.L. Klass and
J.W. Weatherly III (Eds), Inst. of Gas Technol., Chi-
cago, I 11, p. 439 (1981)
- Maurer,K., Ennsle,G.: Biogasanlage Erlenhof - Ergebnisse
und Erfahrungen aus einjähriger Betriebszeit. Die
Landtechnik, Bd. 36, Nr. 7/8, S. 349-352 (1981)

- McCarty, P.L., McKinney, R.E.: Volatile Acid Toxicity in Anaerobic Digestion. Journal WPCF, Vol. 33, No. 3, pp. 223-232 (1961 a).
- McCarty, P.L., McKinney, R.E.: Salt Toxicity in Anaerobic Digestion. Journal WPCF, Vol. 33, No. 4, pp. 399-415 (1961 b).
- McCarty, P.L.: Anaerobic Waste Treatment Fundamentals III. Public Works, Vol. 95, pp. 91-94 (1964)
- Melbinger, N.R., Donnellon, J.: Toxic Effects of Ammonia-Nitrogen in high-rate Digestion. Journal WPCF, Vol. 43, pp. 1658-1668 (1971)
- Merkal, R.S., Lyle, P.S., Whipple, D.L.: Heat Inactivation of in Vivo- and in Vitro-Grown Mycobacteria in Meat Products. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 41, No. 6, pp. 1484-1485 (1981)
- Mills, R., Bartlett, C.L., Kessel, J.F.: The Penetration of Fruits and Vegetables by Bacteria, Protozoan Cysts and Helminth Ova to Common Desinfection Methods. Americ. Journ. Hyg., Vol. 5 (1925)
- Mudrack, K., Kunst, S.: Untersuchungen zum zweistufigen Betrieb von Reaktoren zur anaeroben Behandlung von Kohlenhydraten. Zeitschrift für Wasser- und Abwasser Forschung, Bd. 15, Nr. 6, S. 277-287 (1982)
- Neumann, H.: Mindestanforderungen gemäß § 7a WHG für Schlacht- und Fleischverarbeitungsbetriebe sowie Tierkörperbeseitigungsanstalten - Ergebnisse, Probleme und abwassertechnische Konsequenzen. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Bd. 33, S. 155-197, Oldenbourg München (1981)

- Nicholls, L.S., Gunavordana, A.: The Destruction of Helminth Ova in Night Soil by Composting. Ceylon Journ. Sci., D 5 (1939)
- Niles, C.F., Steeg, H.B., Gordon, H.P.: Operation on an Anaerobic Pond on Hog Abattoir Waste Water. Proceedings of the 25th Industrial Waste Conference, Purdue University, pp. 612 - 616 (1970)
- Ogata, S.: Resistance of Eggs of Ascaris to High Temperatures. Ann. Tropic. Med., Vol. 19 (1925)
- Parkin, G.F., Speece, R.E., Yang, C.H.J., Kocher, W.M.: Response of Methane Fermentation Systems to Industrial Toxicants. Journal WPCF, Vol. 55, No. 1, pp. 44-53 (1983)
- Pautz, D.: Energiedeckung durch Biogas. Vortrag anlässlich des 57. FGU-Seminars 'Biogaserzeugung und -verwertung - Folgerungen für die Praxis', Berlin (15.-16. Febr. 1982)
- Pfeffer, J.T.: Temperature Effects on Anaerobic Fermentation of Domestic Refuse. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 16, pp. 771-787 (1974)
- PLANCO Consulting GmbH: Experimental Study and Cost-Benefit Analysis of a Biogas Plant for the Slaughter-House of Hamburg, Hamburg (1981)
- Popova, N.M., Bolotina, O.T.: The Present State of Purification of Town Sewage and the Trend in Research Work in the City of Moscow. Advances in Water Pollution Research, Vol. 2, p. 97, Macmillan, New York (1964)
- Reinhold, F.: Neue Wege zur Beseitigung und Verwertung von Schlachthofabfällen. Die Fleischwirtschaft, Bd. 6, Nr. 10, S. 405-409 (1954)

- Reinhold, F., Noak, W.: Laboratoriumsversuche über die Gasgewinnung aus landwirtschaftlichen Stoffen. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Bd. 3, S. 252-269, Oldenbourg München (1956)
- Robbins, J.E., Arnold, M.T., Lacher, St.L.: Methane Production from Cattle Waste and Delignified Straw. Infection and Immunity, Vol. 38, No. 1, pp. 175-177 (July 1979)
- Roy, F., Verrier, D., Florentz, M.: Importance of the Liquefaction Step in a Two Stage Methanisation Process of Solid Cannery Vegetable Wastes. Proceedings of the European Symposium on Anaerobic Waste Water Treatment, p. 175, Noordwijkerhout, Netherlands (23.-25. Nov. 1983)
- Rudolfs, W., Falk, L.L., Ragotzkie, R.A.: Literature Review on the Occurrence and Survival of Enteric, Pathogenic, and Relative Organisms in Soil, Water, Sewage, and Sludges, and on Vegetation. I. Bacterial and Virus Diseases. Sewage and Industrial Wastes, Vol. 22, No. 10, pp. 1261 - 1281 (1950)
- Sanders, F.A., Bloodgood, D.E.: The Effect of Nitrogen-to-Carbon Ratio on Anaerobic Decomposition. Journal WPCF, Vol. 37, No. 12, pp. 1741-1752 (1965)
- Schaal, E.: Das hygienische Problem der Schlachthofabwässer. Schlacht- und Viehof-Zeitung, Bd. 60, Nr. 4, S. 109-114 (1960)
- Scherb, K.: Probleme der Bemessungsgrundlage von Kläranlagen für organisch stark verschmutzte Abwässer aus einigen Betrieben der Nahrungsmittelherstellung. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Bd. 17, S. 290-309, Oldenbourg München (1970)

Schraml,O.: Vergleichende Betrachtungen über Anfall und Beseitigung fester und flüssiger Abfallstoffe an den Schlachthöfen Bayerns. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Bd. 8, S. 23-24, 2. Auflage, Oldenbourg München (1970)

Schroepfer,G.J., Fullen,W.J., Johnson,A.S., Ziemke,N.R., Anderson,J.J.: The Anaerobic Contact Process as Applied to Packing-house Wastes. Sewage and Industrial Wastes, Vol. 27, No 4, pp. 460 - 486 (1955)

Schuchardt,F.: Untersuchungen zum Gärverhalten von tierischen Exkrementen und Pflanzen. Grundlagen der Landtechnik, Bd. 31, Nr. 2, S. 42-47 (1981)

Schug,A., Sahm,H.: Anaerobic Degradation of Lactose to Methane by a Defined Mixed Culture. Proceedings of the European Symposium on Anaerobic Waste Water Treatment, p. 33, Noordwijkerhout, Netherlands (23.-25.Nov. 1983)

Schulz,H.: Entwicklungsstand beim Biogasverfahren: Systeme, Bauweisen, Baustoffe und Probleme. Vortrag anlässlich der Tagung 'Gülletechnik - Biogas', Abtei Münster-schwarzach (13.11.1980)

Scott,J.C.: Health Aspects of Composting with Night Soil. WHO Expert. Committee on Environmental Sanitation, 3rd Session, Genf (July 1953)

Seely,R.J., Spindler,D.D.: Anaerobic Digestion of Thin Stillage from a Farm-Scale Alcohol Plant. In Symp. Papers: Energy from Biomass and Wastes, V, D.L. Klass and J.W. Weatherly III (Eds.), Inst. of Gas Technol., Chicago, p. 295 (1981)

Seiser,A.: Verwurmung und landwirtschaftliche Abwasserwertung. Zentralbl. Bakt. I Orig., S. 155 (1950)

- Shelef, G., Kimchie, S., Marchaim, U., Grynberg, H.: Organic Loadings and Methane Production in Anaerobic Digestion of Agricultural Wastes. Proceedings of the 10th Scientific Conference of the Israel Ecological Society, Sede Boker, pp. E 18-E 38 (June 24-26, 1979)
- Shelef, G., Kimchie, S., Grynberg, H.: High-Rate Thermophilic Anaerobic Digestion of Agricultural Wastes. Biotechnology and Bioengineering Symp. No. 10, pp. 341-351 (1980)
- Sievers, D.M., Brune, D.E.: Carbon/Nitrogen Ratio and Anaerobic Digestion of Swine Waste. Transactions of the American Society for Agriculture and Engineering, Vol. 21, pp. 537-541, 549 (1978)
- Sixt, H.: Reinigung organisch hochverschmutzter Abwässer mit dem anaeroben Belebungsverfahren am Beispiel von Abwässern der Nahrungsmittelherstellung. Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Hannover, Heft 50, S. 79-82 (1979)
- Smith, K.D.: Operation of an Anaerobic Digester at the Washington State Dairy Farm. Proceedings of the Symp. 'Energy from Biomass and Wastes II', Washington (1978)
- Stafford, D.A., Hawkes, D.L., Horton, R.: Methane Production from Waste Organic Matter, CRC-Press Inc., Boca Raton, Florida, pp. 157-160 and 228-229 (1980)
- Stafford, D.A., Etheridge, S.P., Hughes, D.A.: Biogas Energy from Animal Wastes and Energy Crops. Proceedings of the Symp. Energy from Biomass, Berlin, pp. 487-491 (Sept. 1982)
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 13th ed., American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington, D.C. (1971)

Stephan,B.: Biogas aus Pansen- und Schlachtabfällen. Vortrag
anlässlich des 57. FGU-Seminars 'Biogaserzeugung und
-verwertung - Folgerungen für die Praxis ', Berlin
(15.-16. Febr. 1982)

Strauch,D., Müller,W., Best,E.: Teilergebnisse der hygie-
nisch - bakteriologischen Prüfung des Systems der Um-
wälzbelüftung. Landtechnische Forschung, Bd. 18, Nr. 5,
S. 147-150 (1970)

Stutz,L.: Über den Einfluß der Klärschlamm-trocknung nach
dem "Elka"-Verfahren auf die Ascarideneier. Gesundheits-
ingenieur, 71. Jahrg., Heft 11/12, S. 184-185 (1950)

Temper,U., Steiner,A., Winter,J., Kandler,O.: Thermophile
Methangärung - Stand und Aussichten. BMFT-Statussemi-
nar, Kernforschungsanlage Jülich, S. 19-39 (Juli 1981)

Temper,U., Winter,J., Kandler,O.: Methane Fermentation of
Wastes at Mesophilic and Thermophilic Temperatures.
Proceedings of the Symp. Energy from Biomass, Berlin,
pp. 521-525 (Sept. 1982)

Ulrici,W.: Recent Developments in Anaerobic Sludge Treat-
ment Systems. Proceedings of the European Symposium
on Anaerobic Waste Water Treatment, pp. 130-138,
Noordwijkerhout, Netherlands (23.-25.Nov. 1983)

Van Velsen,A.F.M.: Adaptation of Methanogenic Sludge to
High Ammonia-Nitrogen Concentrations. Water Research,
Vol. 13, pp. 995-999 (1979)

Varel,V.H., Hashimoto,A.G., Chen,Y.R.: Effect of Temperature
and Retention Time on Methane Production from Beef Cattle
Waste. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 40,
No. 2, pp. 217-222 (1980)

- Verrier,D., Roy,F., Florentz,M.: Two-Stage Anaerobic Digestion of Solid Vegetable Wastes. Proceedings of the 3rd International Symp. on Anaerobic Digestion, Boston (14.-19.August 1983)
- Verrips,C.T., Van Rhee,R.: Inactivation of Staphylococcus epidermidis at Various Water Activities. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 41, No. 5, pp. 1128-1131 (1981)
- Verstraete,W.: Two-Phase Process. Paper presented at the European Symp. on Anaerobic Waste Water Treatment, Noordwijkerhout, Netherlands (23.-25.Nov. 1983)
- Wiegant,W.M., Zeeman,G.: The Influence of Ammonia on the Thermophilic Digestion of Dairy Cow Slurry. Proceedings of the European Symp. on Anaerobic Waste Water Treatment, p. 530, Noordwijkerhout, Netherlands (23.-25.Nov. 1983)
- Williams,D.W., Hills,D.J.: Effect of Feedlot Manure Collection Techniques on Ultimate Methane Yield. Biotechnology and Bioengineering Symp. No. 11, pp. 95-100 (1981)
- Wiley,J.S.: Pathogen Survival in Composting Municipal Solid Wastes. Journal WPCF, Vol. 34, p. 80 (1962)
- Wong Chong,G.M.: Dry Anaerobic Digestion, in: Energy, Agriculture and Waste Management. W.J. Jewell, Ed. (Ann Arbor Science, MI), p. 361 (1975)
- Wujcik,W.J., Jewell,W.J.: Dry Anaerobic Fermentation. Biotechnology and Bioengineering Symp. No. 10, pp. 43-65 (1980)

Zeeman, G., Koster-Treffers, M.E., Hahn, H.D.: Anaerobic Digestion of Dairy Cow Slurry. Proceedings of the European Symp. on Anaerobic Waste Water Treatment, pp. 492-510, Noordwijkerhout, Netherlands (23.-25. Nov. 1983)

Zehnte Allgemeine Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Fleischwirtschaft) - 10. Abwasser-VwV - Drucksache 211/80 (16.4.1980)

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für allgemeine Botanik der Ludwig-Maximilians-Universität München angefertigt.

Herrn Prof.Dr. Kandler möchte ich danken für die Betreuung der Arbeit und für viele wertvolle Anregungen und Gedanken.

Herrn Hilpert und Herrn Temper will ich für viele hilfreiche Diskussionen und für die Durchführung einiger Analysen danken, ebenso wie Frau Matzenbacher und Mitarbeitern des botanischen Institutes.

Herrn Prof.Dr. Ruf, Herrn Dr. Scherb und den Mitarbeitern der Bayerischen Landesanstalt für Wasserforschung in Großlappen möchte ich danken für zahlreiche Anregungen und die Unterstützung, die ich erhielt. Besonders danken möchte ich Herrn Huber und Herrn Werni, die mir auch an den Wochenenden hilfreich zur Seite standen, sowie Frau Zemlin für die Durchsicht der Arbeit.

Lebenslauf

Am 3. September 1953 kam ich, Anton Wilhelm Steiner, als Sohn von Anton Steiner, Friseur, und Alice Steiner, geborene Eckl, in Bad Tölz, Oberbayern, zur Welt.

Von September 1959 bis Juli 1961 besuchte ich die Volksschule in Königsdorf, danach von September 1961 bis Juli 1963 die Volksschule in Geretsried.

Von September 1963 an ging ich auf das math.-nat. Gymnasium in Bad Tölz, wo ich am 23. Juni 1972 das Zeugnis der Reife erhielt.

Im November 1972 begann ich an der Universität München das Studium der Fächer Biologie und Chemie für das Lehramt an Gymnasien.

Im November 1974 legte ich das Vordiplom in Biologie ab, im November 1976 das Diplom in Biologie in den Fächern Mikrobiologie, Genetik und Physik.

Nach einem einmonatigen Studienaufenthalt an der Unit of Nitrogen Fixation, University of Brighton, England begann ich im Januar 1977 meine Diplomarbeit am Institut für Genetik der Universität München, die Ende 1977 abgeschlossen wurde.

Am 1.1.1978 trat ich eine Stelle als wissenschaftlicher Angestellter an der Bayerischen Landesanstalt für Wasserforschung, Freisinger Landstr. 181, 8 München 45, an, wo ich seitdem mit den Forschungsprogrammen 'Nutzung von Gammastrahlen zur Desinfektion von Abwasser und Klärschlamm' und 'Inaktivierung von Algen und Algeninhaltsstoffen in Oberflächengewässern' befaßt bin.

Mitte 1979 begann ich mit dem experimentellen Teil meiner Dissertation bei Prof.Dr. Kandler, Lehrstuhl für allgemeine Botanik der Ludwig-Maximilians-Universität München, die Ende 1983 abgeschlossen wurde.

